W. v. MILLER und H. KILIANI

KURZES LEHRBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

SECHSTE VERBESSERTE AUFLAGE

Bearbeitet von

Dr. H. KILIANI

o. Professor an der Universität Freiburg i. B.

MIT 92 ABBILDUNGEN UND EINER SPEKTRALTAFEL

MÜNCHEN
THEODOR ACKERMANN
KÖNIGLICHER HOF-BUCHHÄNDLER
1909.

Vorwort zur sechsten Auflage.

Bei Bearbeitung dieser Auflage wurden dem Buche zahlreiche und zum Teil sehr wesentliche Verbesserungen und Ergänzungen eingefügt, wobei die neuere Literatur (bis Ende September 1908) sorgfältige Berücksichtigung fand; andererseits wurden verschiedene teils veraltete, teils unwesentlich erscheinende Methoden der 5. Auflage weggelassen, so dass es gelang, trotz der erwähnten wesentlichen Bereicherung des Inhaltes den früheren Umfang des Buches nicht zu überschreiten.

Für die Revision der elektrolytischen Abschnitte bin ich Herrn Professor Dr. Hofer in München zu Dank verpflichtet. Bei mehrfachen Änderungen in den Abschnitten über Kolorimetrie und Spektralanalyse folgte ich dem sachkundigen Rate meines hiesigen Kollegen, Professor Dr. G. Meyer. Sämtliche Zeichnungen wurden neu hergestellt.

Freiburg i. B., im Februar 1909.

H. Kiliani.

Inhaltsübersicht.

Seite

Zweite Gruppe (Alkalische Erden).

Dritte Gruppe.

Vierte Gruppe.

Fünfte Gruppe.

Abkürzungen bei Literaturangaben:

Ann	= Liebigs Annalen der Chemie u. Pharmacie
Ann. ch.	= Annales de chimie et de physique.
Arch. Pharm.	= Archiv der Pharmacie.
B.	= Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. (R. = Referate.)
Bull.	= Bulletin de la société chimique de Paris.
C.-Bl.	= Chemisches Centralblatt (vor 1907).
Corr.	= Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker.
C. r.	= Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
Dingl	= Dinglers polytechnisches Journal.
Gazz	= La Gazzetta chimica italiana.
Ind	= Die chemische Industrie. Monatsschr. etc.
Jb	= Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, Giessen.
J. Gasbel.	= Schillings Journal für Gasbeleuchtung etc.
J. pr.	= Journal für praktische Chemie.
J. soc.	= Journal of the chemical society.
Landw	= Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M. f. Ch.	= Monatshefte für Chemie.
M. scient	= Le Moniteur scientifique
News	= Chemical News.
Pogg. Ann	= Poggendorffs Annalen d. Physik u. Chemie.
Rec.	= Recueil des trav. chim. des Pays-Bas.
Rep.	= Repertorium der analytischen Chemie.
Z.	= Zeitschrift für analytische Chemie von R. Fresenius.
Z. ang.	= Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg.	= Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z.-Bl.	= Chemisches Zentralblatt (von 1907 an).
Z El	= Zeitschrift für Elektrochemie (Ostwald [Nernst] und Borchers).
Z f. Ch.	= Zeitschrift für Chemie und Pharmacie von Erlenmeyer.
Z. ges Br.	= Zeitschrift für das gesamte Brauwesen.
Z. phys.	= Zeitschrift für physikalische Chemie von Ostwald.
Z. Rbz.	= Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie.
Ztg.	= Chemikerzeitung (Cöthen). (R.-Repertorium.)

Die Nummern der Bände sind **fett** gedruckt; eine in Klammern stehende Zahl vor der Bandnummer gibt die entsprechende Folge (Serie) an

E. L. M. (bei elektrolytischen Methoden) = Elektrochemisches Laboratorium der techn. Hochschule München.

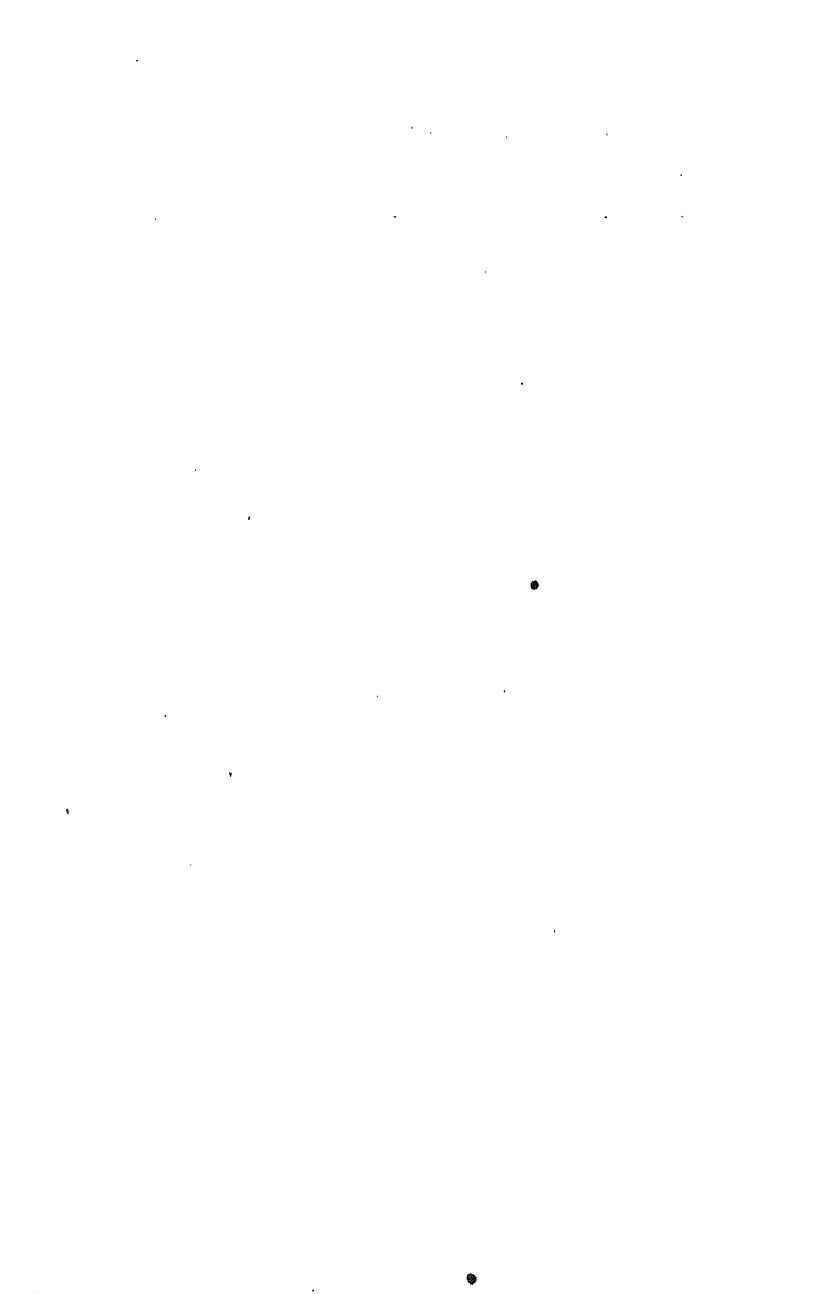
Atomgewichtstafel 1908.

		At. G.			At. G.
Aluminium	Al	27,1	Nickel	Ni	58,7
Antimon	Sb	120,2	Niobium	Nb	94,0
Arsen	As	75,0	Osmium	Os	191,0
Barium	Ba	137,4	Palladium	Pd	106,5
Beryllium	Be	9,1	Phosphor	P	31,0
Blei	Pb	206,9	Platin	Pt	194,8
Bor	B	11,0	Quecksilber	Hg	200,0
Brom	Br	79,96	Rhodium	Rh	103,0
Cadmium	Cd	112,4	Rubidium	Rb	85,5
Caesium	Cs	132,9	Ruthenium	Ru	101,7
Calcium	Ca	40,1	**Sauerstoff**	O	**16**
Cer	Ce	140,25	Scandium	Sc	44,1
Chlor	Cl	35,45	Schwefel	S	32,06
Chrom	Cr	52,1	Selen	Se	79,2
Eisen	Fe	55,9	Silber	Ag	107,93
Fluor	F	19,0	Silicium	Si	28,4
Gallium	Ga	70,0	Stickstoff	N	14,01
Germanium	Ge	72,5	Strontium	Sr	87,6
Gold	Au	197,2	Tantal	Ta	181,0
Indium	In	115,0	Tellur	Te	127,6
Iridium	Ir	193,0	Thallium	Tl	204,1
Jod	J	126,97	Thorium	Th	232,5
Kalium	K	39,15	Titan	Ti	48,1
Kobalt	Co	59,0	Uran	U	238,5
Kohlenstoff	C	12,0	Vanadium	V	51,2
Kupfer	Cu	63,6	Wasserstoff	H	1,008
Lanthan	La	138,9	Wismut	Bi	208,0
Lithium	Li	7,03	Wolfram	W	184,0
Magnesium	Mg	24,36	Yttrium	Y	89,0
Mangan	Mn	55,0	Zink	Zn	65,4
Molybdän	Mo	96,0	Zinn	Sn	119
Natrium	Na	23,05	Zirkonium	Zr	90,6

Anm. Die Zahlen dieser Tafel sind im Texte des Buches benützt. Die Atomgewichtstafel 1909 erschien erst, als schon der größere [illegible] gedruckt war.

Atomgewichtstafel 1909

enthält folgende Änderungen (gegenüber 1908):

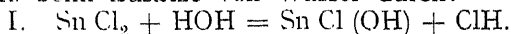
	At. G.		At. G.
Barium	137,37	Mangan	54,93
Blei	207,1	Natrium	23,0
Brom	79,92	Nickel	58,68
Caesium	132,81	Niobium	93,5
Calcium	40,09	Osmium	190,9
Chlor	35,46	Palladium	106,7
Eisen	55,85	Platin	195,0
Gallium	69,9	Rhodium	102,9
Indium	114,8	Rubidium	85,45
Iridium	193,1	Schwefel	32,07
Jod	126,92	Silber	107,88
Kalium	39,10	Silicium	28,3
Kobalt	58,97	Strontium	87,62
Kupfer	63,57	Tellur	127,5
Lanthan	139,0	Thallium	204,0
Lithium	7,0	Thorium	232,42
Magnesium	24,32	Zink	65,37

ALLGEMEINES.

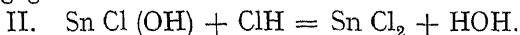
Die chemische Analyse zerfällt in eine qualitative und in eine quantitative; während die erstere nur ermittelt, welche näheren Bestandteile in einem Untersuchungsobjekte vorhanden sind, hat die quantitative Analyse festzustellen, in welcher Menge sie sich vorfinden. In den meisten Fällen muß der quantitativen Analyse eine qualitative vorangehen.

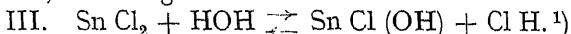
Qualitative Analyse.

Der qualitative Nachweis der Stoffe erfolgt durch Reaktionen, welche teils auf trockenem, teils auf nassem Wege durchgeführt werden. Manche Substanzen sind in höchst einfacher Weise schon an ihrem Verhalten beim Erhitzen in der Gas- oder Spiritusflamme erkennbar (z. B. Natronsalze an der gelben Färbung der Flamme, Schwefel am Auftreten des Geruches nach schwefliger Säure etc.); meistens muß man jedoch eine zweite Substanz, ein Reagens, zusetzen, um bestimmte Erscheinungen, wie eine Färbung, die Bildung eines Niederschlages usw. hervorzurufen.

Eine qualitative Reaktion wird offenbar um so schärfer sein, je mehr sie (auch bei größerer Verdünnung) in quantitativem Sinne verläuft. Letzteres wird stillschweigend vorausgesetzt, wenn man die Prozesse nach alter Sitte durch Gleichungen ausdrückt, wie z. B. die bekannte Zersetzbarkeit des krystallisierten Zinnchlorürs beim Zusatze von Wasser durch:

I. $Sn\,Cl_2 + HOH = Sn\,Cl\,(OH) + ClH.$

Andererseits kann aber der Niederschlag des basischen Salzes durch Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden:

II. $SnCl(OH) + ClH = SnCl_2 + HOH$.

Die Reaktion I ist also eine „umkehrbare"; tatsächlich wird sich beim Vermischen von Zinnchlorür mit Wasser ein Gleichgewichtszustand zwischen I und II herstellen, was ausgedrückt werden kann durch

III. $SnCl_2 + HOH \rightleftarrows SnCl(OH) + ClH$.[1]

Der Verlauf der Reaktion nach der einen oder der anderen Richtung wird in dem gegebenen Falle — wenn man lediglich die in obigen Gleichungen ausgedrückten Vorgänge berücksichtigt — bedingt von der gerade vorhandenen Menge des Wassers und der Säure, d. h. von der jeweiligen Konzentration: Der Grad der Umsetzung (d. h. das Verhältnis der Umsetzungsprodukte zu den unveränderten Gemengteilen) ist für jede Konzentration eine Konstante.

Bezeichnet man die Konstante . . . mit K
die Anzahl Moleküle $SnCl_2$ pro Liter „ a
„ „ „ HOH pro Liter „ b
„ „ „ SnCl(OH) pro Liter „ c
„ „ „ ClH pro Liter „ d,

so erhält man statt III den allgemeinen Ausdruck

IV. $\frac{c \cdot d}{a \cdot b} = K$[2] oder $K \cdot a \cdot b = c \cdot d$

und hieraus $a = \frac{c \cdot d}{K \cdot b}$ und $c = \frac{K \cdot a \cdot b}{d}$

d. i. die rechnerische Formulierung der bekannten Tatsache, daß Zinnchlorür (a) bei Gegenwart von viel Salz-

[1]) Diese Schreibweise wird im speziellen Teil des Buches in jenen Fällen benützt werden, wo es aus praktischen Gründen angezeigt erscheint, die Umkehrbarkeit der betr. Reaktion besonders hervorzuheben.

[2]) Massenwirkungsgesetz: Guldberg u. Waage, Etudes sur les affinités chimiques 1867.

säure (d) durch wenig Wasser (b) nicht gefällt wird, wogegen ein reichlicher Niederschlag (c) entsteht, sobald viel Wasser (b) und wenig Salzsäure (d) zur Anwendung gelangen.

Die Formel IV gilt aber zweifellos für alle umkehrbaren Prozesse; die Zahl derselben ist weit größer als man früher annahm, und zu ihnen muß auch gerechnet werden die Spaltung der in Wasser gelösten Elektrolyte (Elektrizitätsleiter) in ihre Ionen. Nach Clausius[1]) und Arrhenius[2]) zerfallen die Moleküle aller Elektrolyte (Salze, Basen, Säuren) in wässeriger Lösung zum Teil in ihre elektrisch entgegengesetzt geladenen Bestandteile (Ionen), und zwar mit steigender Verdünnung in immer größer werdender Anzahl. Es enthält also z. B. eine Kochsalzlösung neben $NaCl$ auch $\overset{+}{Na}$ (Kation) und $\overset{-}{Cl}$ (Anion), eine wässerige Salzsäure neben HCl: $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{Cl}$, eine Natronlauge $NaOH$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{-}{OH}$, eine stark verdünnte Essigsäure $C_2H_3O_2H$, $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{(C_2H_3O_2)}$, eine Lösung von essigsaurem Natrium $C_2H_3O_2Na$ neben $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{(C_2H_3O_2)}$.[3]) Als Beweise für diese Anschauung sind insbesondere geltend zu machen folgende Tatsachen:

1. Die Elektrolyte besitzen in wässeriger Lösung einen weit höheren Grad von chemischer Reaktionsfähigkeit als die Nichtleiter; die Moleküle der Elektrolyte müssen also wesentlich labiler sein als jene der Nichtleiter.

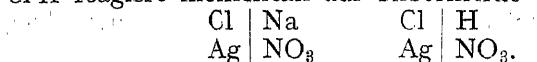
---

1) Pogg. Ann. **101.** 347.

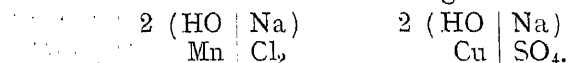
2) Z. phys. **1.** 631.

3) Die Art der elektrischen Ladung wird jetzt meist in folgender Weise angegeben: $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ etc., Cl', $(C_2H_3O_2)'$, NO_3' etc.; bei mehrwertigen Atomen oder Radikalen ist die Zahl der Ladungen eine grössere: z. B. $Ba^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, SO_4'', PO_4''' u. s. w.

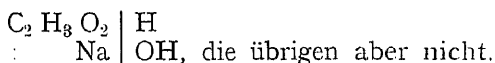
Beispiele. a) Das Chlor im Cl Na und in Cl H reagiert momentan auf Silbernitrat

$$\begin{array}{c|l} Cl & Na \\ Ag & NO_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c|l} Cl & H \\ Ag & NO_3. \end{array}$$

Schüttelt man dagegen reines Chloroform, $Cl_3\,CH$, mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat, so bildet sich kein Chlorsilber.

b) Das Hydroxyl des Natronhydrats ist mit Leichtigkeit auf andere Metalle zu übertragen

$$2\left(\begin{array}{r|l} HO & Na \\ Mn & Cl_2 \end{array}\right) \qquad 2\left(\begin{array}{r|l} HO & Na \\ Cu & SO_4. \end{array}\right)$$

Den 3 Hydroxylen des Glycerins, $C_3\,H_5\,(OH)_3$, fehlt diese Eigenschaft.

c) Bei den organischen Säuren zeigen sich ähnliche Unterschiede innerhalb der Moleküle selbst: In der Essigsäure, $C_2\,H_4\,O_2$, erweist sich ein H-Atom äußerst leicht vertretbar durch Metall

$$\begin{array}{r|l} C_2\,H_3\,O_2 & H \\ Na & OH, \end{array}$$ die übrigen aber nicht.

Die Unterschiede bei a, b und c erscheinen leicht verständlich bei Annahme der Ionentheorie.

2. Die wässerigen Lösungen der Elektrolyte ergeben eine erheblich größere molekulare Gefrierpunktserniedrigung als jene der löslichen Nichtleiter.

Der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels erniedrigt sich, sobald in demselben ein zweiter (flüssiger oder fester) Stoff aufgelöst wurde. Die Erniedrigung, welche das Molekulargewicht („Gramm-Molekül", abgekürzt „Mol") einer Substanz in 100 g Lösungsmittel veranlassen würde, bezeichnet man als „Molekulardepression". Diese Größe erwies sich bei Anwendung von löslichen Nichtleitern (soweit dieselben bei der Auflösung keine chemische Veränderung erleiden) als eine für jedes einzelne Lösungsmittel charakteristische Konstante, d. h. sie ist bei den Nichtleitern unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes und lediglich bedingt

durch die Anzahl der gelösten Moleküle. So fand z. B. Raoult[1]) (bei seinen grundlegenden Arbeiten hierüber) die Molekulardepression in Wasser

für	Mannit,	$C_6 H_{14} O_6$,	18,0
,,	Rohrzucker,	$C_{12} H_{22} O_{11}$,	18,5
,,	Chloralhydrat,	$C_2 Cl_3 H_3 O_2$,	18,9
,,	Harnstoff,	$CN_2 H_4 O$,	17,2
,,	Salicin,	$C_{13} H_{18} O_7$,	17,2

Eine gleich große Anzahl von Molekülen im gleichen Volumen Wasser erzeugt also bei diesen indifferenten Stoffen eine gleich große Depression. Im Gegensatze hiezu lieferte die Mehrzahl der oben als Beispiele gewählten Elektrolyte wesentlich andere und zwar annähernd doppelt so hohe Werte für die Molekulardepression:

$Cl Na$	35,1
$Cl H$	39,1
$Na OH$	36,2
$C_2 H_3 O_2 Na$	32,0

Demnach beeinflußt e i n Molekül $Cl Na$ die Gefrierpunktserniedrigung nahezu ebenso stark wie z w e i Moleküle Mannit etc., und dies erscheint begreiflich, wenn man annimmt, daß in der Lösung nicht $Cl Na$ als solches, sondern $Cl + Na$ in Form von Ionen vorhanden ist. Das Verhältnis der beobachteten abnormen Molekulardepression zu derjenigen, welche sich aus der bekannten Zahl der Gramm-Moleküle berechnen läßt,[2]) lehrt uns, welcher Anteil der $Cl Na$-Moleküle in die Ionen zerfallen ist (Dissoziations-Grad). Dieser Zerfall wächst mit zunehmender Verdünnung.

3. Mit Zunahme des Dissoziations-Grades, welcher sich aus 2 ergibt, geht eine Zunahme des elektrischen Leitungsvermögens parallel.

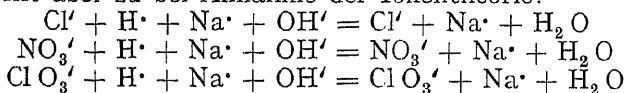
1) Ann. ch. (5) 28. 137.
2) Vergl. „Molekulargewichtsbestimmung organischer Verbindungen".

Die elektrische Leitfähigkeit der gelösten Elektrolyte ist aber nach anderweitigen Erfahrungen unter sonst gleichen Bedingungen proportional der Anzahl der vorhandenen, zur Leitung befähigten Massenteilchen. Wenn also die Leitfähigkeit steigt, muß auch die Anzahl der leitenden Teilchen größer werden, und dies kann bei gegebener Gesamtmenge von gelöster Substanz nur geschehen durch zunehmenden Zerfall der Moleküle in ihre Dissoziationsprodukte — die Ionen. Tatsächlich läßt sich aus der Zunahme der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ebenfalls ein Dissoziations-Grad berechnen, welcher mit dem aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelten identisch ist.

4. Die Wärmeentwicklung, welche bei der Neutralisation starker Säuren durch starke Basen erfolgt, erweist sich — bezogen auf je ein Äquivalentgewicht[1]) — bei sehr großer Verdünnung als nahezu völlig gleich.

(ca. 13,7 Kgr—Cal.).

Der Vorgang bei der Neutralisation dieser Stoffe erscheint demnach durchweg von gleicher Art. Dies trifft aber zu bei Annahme der Ionentheorie:

$$Cl' + H^{\cdot} + Na^{\cdot} + OH' = Cl' + Na^{\cdot} + H_2O$$
$$NO_3' + H^{\cdot} + Na^{\cdot} + OH' = NO_3' + Na^{\cdot} + H_2O$$
$$ClO_3' + H^{\cdot} + Na^{\cdot} + OH' = ClO_3' + Na^{\cdot} + H_2O$$

In allen drei Fällen erfolgt in gleicher Weise die Bildung von Wasser, die Säure- und Metall-Ionen bleiben als solche unverändert, die Verschiedenartigkeit derselben kann also die Größe der Wärmeentwicklung nicht beeinflussen.[2])

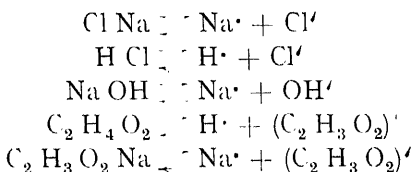
---

1) S. Alkalimetrie.

2) Näheres über alle diese Punkte s. in: Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie. Leipzig 1902/6. — Grundriss d. allg. Chemie. 3. Aufl. 1899. — Nernst, Theoret. Chemie. 5. Aufl. Stuttgart 1907.

Zwischen den äußerlich erkennbaren Eigenschaften des „freien“ Chlors und Natriums einerseits und jener der gelösten Chlor- und Natrium-Ionen andererseits besteht freilich ein *anscheinend* unüberwindlicher Widerspruch; aber im „freien“ Chlor und „freien“ Natrium sind die Atome zu Molekülen vereinigt, die Chlor- bezw. Natrium-Ionen dagegen repräsentieren die Atome selbst, überdies beladen mit verschiedenartiger Elektrizität und sich hiedurch gegenseitig im Gleichgewicht haltend — also Stoffe ganz anderer Art als jene, welche wir im „freien“ Chlor etc. zu sehen gewohnt sind.

Der Grad der Ionenbildung ist wie erwähnt *abhängig von der Konzentration*, die Vorgänge sind also (ähnlich wie bei der Einwirkung des Wassers auf Zinnchlorür) umkehrbar und beispielsweise auszudrücken durch

$$ClNa \rightleftarrows Na^{\cdot} + Cl'$$
$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$$
$$NaOH \rightleftarrows Na^{\cdot} + OH'$$
$$C_2H_4O_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + (C_2H_3O_2)'$$
$$C_2H_3O_2Na \rightleftarrows Na^{\cdot} + (C_2H_3O_2)'$$

Bezeichnet man durchweg die Zahl der unveränderten Moleküle mit a, die jeweiligen Kationen mit c und die Anionen mit d, so gilt bezüglich des Gleichgewichts zwischen den einzelnen Gemengteilen wieder allgemein (wie S. 4)

$$\frac{c \cdot d}{a} = K \text{ und } K \, . \, a = c \, . \, d.$$

Die Anwendung dieser Formeln ist für den Analytiker insofern von allgemeiner Bedeutung, als dieselben gestatten, 1) manche rein empirisch ermittelte Tatsache rationell zu erklären, 2) bei Ausarbeitung neuer Methoden die Faktoren, welche für die Erreichung des gewünschten Zweckes in Betracht kommen, a priori möglichst günstig zu wählen.

So vermag z. B. Essigsäure, in genügender Menge angewendet, die Fällbarkeit des Eisens durch Schwefelwasserstoff zu verhindern; sie verliert aber diese Fähigkeit, sobald der gleichen Menge Essigsäure ein größeres Quantum von essigsaurem Natrium beigemischt wird: Die lösende Wirkung der Essigsäure (a) ist der Anwesenheit von H-Ionen (c) zuzuschreiben, und sie wird deshalb um so kräftiger sein, je größer c ist. Wird nun essigsaures Natrium zugegeben, so wächst die Zahl der Acetionen d in der Gesamtmischung sehr bedeutend; denn der Dissoziationsgrad des essigsauren Natriums — bezogen auf eine Lösung mit 1 Mol.-Gew. im Liter — beträgt 0,527 (= 53% der vorhandenen Moleküle), jener der Essigsäure unter gleicher Bedingung dagegen nur 0,00375 (= 0,4%). In $K \cdot a = c \cdot d$ wird also d plötzlich sehr groß; folglich muß, um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, c sehr klein werden, und dies geschieht in solchem Maße, daß die lösende Wirkung der Essigsäure ganz unterdrückt wird.[1])

Salzsäure und Salpetersäure werden — im Gegensatz zur Essigsäure — als „starke" Säuren bezeichnet: Ihre kräftigere Wirkung steht im nächsten Zusammenhange mit ihrem Dissoziationsgrade, welcher z. B. bei der Salzsäure für 1 Mol.-Gew. im Liter 78,5% beträgt, während schweflige Säure und auch Phosphorsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht über 10% dissoziert sind und eben deshalb weit schwächer wirken. Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen „starken" und „schwachen" Basen wie Kalihydrat einerseits und Ammoniak, richtiger Ammoniumoxydhydrat andererseits: Die Dissoziation des letzteren bei 1 Mol.-Gew. im Liter beträgt nur etwa 0,5%.

Die überwiegende Mehrzahl unserer „Reaktionen" beruht auf der Fällung des gesuchten Stoffes (Ions)

1) Weitere Beispiele s. in Ostwald, die wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie. 4. Aufl. Leipzig 1904. — Küster, Z. El. 3. 233. 257. — 4. 105. — Bamberger, B. 32. 1808.

durch ein bestimmtes Reagens. Hiebei muß offenbar ein Gleichgewicht bestehen einerseits zwischen dem „Niederschlage“ und dem noch in Lösung befindlichen, nicht dissoziierten Anteile (a) des gleichen Stoffes, andererseits zwischen diesem Anteil (a) und seinen Ionen (c und d). Wenn letztere einwertig sind, gilt also

$$c \cdot d = K \cdot a.$$

Für eine gegebene Temperatur ist aber a (= Löslichkeit des Niederschlages in der überstehenden Flüssigkeit) konstant, folglich auch K·a und endlich c·d Die Fällung wird selbstverständlich umso vollständiger, d. h. die „Reaktion“ um so schärfer sein, je kleiner a und infolge dessen auch c·d (das „Löslichkeitsprodukt“ des Niederschlages) ist. Dies stimmt überein mit der alten Erfahrung, daß ein Überschuß von Reagens zumeist die völlige Ausfällung befördert: Das Reagens muß ja e i n e s der Niederschlags-Ionen enthalten; dessen Zahl in der Lösung wird also durch jenen Überschuß vermehrt, folglich muß zur Erhaltung des Gleichgewichts ein entsprechender Anteil des gleichen Ions — gebunden an das zu fällende — in den Niederschlag übergehen.

Auf Grund der Ionentheorie erscheint ferner leicht begreiflich, weshalb viele Metalle in cyankalischer Lösung ganz andere Reaktionen zeigen, wie die Salze der gleichen Metalle mit anorganischen Säuren. So wird z. B. Eisen aus der Lösung seines Sulfats, Chlorids usw. leicht gefällt durch Schwefelammonium oder Kalilauge; Ferro- und Ferri-Cyankalium dagegen geben mit den nämlichen Reagentien keinen Niederschlag: Eine Lösung von $FeSO_4$ enthält $Fe^{\cdot\cdot} + SO_4''$, eine solche von $Fe(CN)_6K_4$ dagegen $Fe(CN)_6'''' + 4\ K^{\cdot}$; ähnliches beobachten wir bei Ni, Co, Cu etc.; in diesen „k o m p l e x e n“ Cyanverbindungen gehören Fe, Ni, Co usw. zum A n i o n.

Mit obigen Ausführungen soll g a n z a l l g e m e i n die Anregung gegeben sein, auch bei analytischen Operationen die neueren Anschauungen der theoretischen

Chemie zu berücksichtigen und, wo dies möglich erscheint, nutzbringend zu verwerten; einzelne einschlägige Fälle werden im speziellen Teile Erwähnung finden.

Quantitative Analyse.[1])

Für die quantitative Analyse muß man von genau bestimmten Mengen des Untersuchungsobjektes ausgehen.[2]) Sind die Substanzen nicht unmittelbar oder als lufttrocken zu verwenden, so müssen sie vorerst getrocknet werden.

Dieses Trocknen kann, wenn es sich um feste Stoffe handelt (abgesehen vom einfachen Abpressen zwischen Filtrierpapier), je nach Bedürfnis erfolgen:

1) bei gewöhnlicher Temperatur: im Exsiccator (Fig. 1), dessen Raum durch Chlorcalcium oder besser Schwefelsäure wasserfrei erhalten wird, nötigenfalls unter gleichzeitiger Erzeugung eines Vacuums bei Anwendung einer mit Hahn versehenen Deckplatte (Fig. 2);[3])

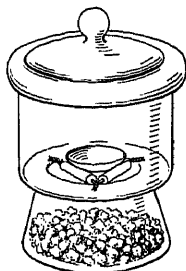



Fig. 1.

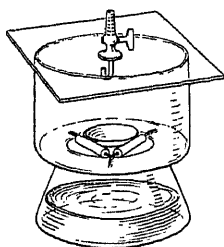



Fig. 2.

---

1) Spezialwerke: Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie, Braunschweig 1901/3. — Treadwell, Quantit. Analyse. IV. Aufl., Leipzig 1907.

2) Betreffs Zerkleinerung für die Analyse s. Hempel, Z. ang. **1901.** 843. — Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substanzmengen: Nernst und Riesenfeld, B. **36.** 2086 — Brill, B. **38.** 140

3) Exsiccatoraufsatz behufs Ausgleichs der Druckdifferenzen beim Einbringen heißer Tiegel etc.: Reitmair, Z. ang. **1896.** 613.

2) bei 100°: im Dampfschranke;

3) bei bestimmten Temperaturen über 100°: im Luftbade (Fig. 3), d. h. einem Metallkasten, welcher durch eine Flamme erhitzt wird[1]) und bei welchem man die Temperatur der durchstreichenden Luft vermittelst eines Thermometers mißt, dessen Quecksilbergefäß sich in gleicher Höhe mit der Substanz befinden soll.

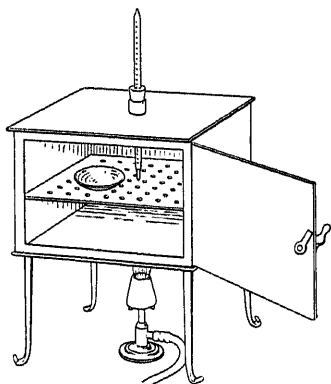



Fig. 3.

4) durch Glühen: im Porzellan- oder Platin-Tiegel (Platinschale), welche auf ein Platin- oder Ton-Dreieck gesetzt und über der einfachen Flamme oder einem Gebläse zum Glühen erhitzt werden. Die Anwendung von Gefäßen aus Platin erleichtert solche Operationen sehr infolge der großen Wärme-Leitungsfähigkeit des Metalls, sie ist aber nicht statthaft, wenn Stoffe zugegen sind oder bei dem Glühen (durch Reduktion) entstehen können, welche Platin angreifen, wie z. B. Blei, Silber, Wismut, Zink, Cadmium, Schwefel, Silicium, Phosphor (aus phosphathaltigen organischen Substanzen)[2]), ätzende Alkalien usw.

Die Bestimmung der zur einzelnen Analyse verwendeten Quantität Substanz erfolgt bei festen Stoffen durch Wägung, bei flüssigen ebenfalls durch Wägung oder durch Herausnahme eines bestimmten Volumens (s. Meßgefäße), bei gasförmigen immer durch Abmessung eines Volumens (s. gasometr. Analyse).

1) S. hiezu J. Thiele, B. **28.** 2601. — Ostwald, Z. **31.** 182. — Thoms, B. **34.** 4254.

2) S. hierüber Heraeus, Z. ang. **15.** 917. — **20.** 1892.

Abwägen der Analysensubstanz. Betreffs der Menge der abzuwägenden Substanz läßt sich eine allgemein gültige Vorschrift nicht geben. Einerseits darf man von der späteren Wägungsform nicht allzu wenig erhalten, damit die unvermeidlichen Fehlerquellen beim Arbeiten nicht zu sehr ins Gewicht fallen; andererseits erschwert und verzögert ein Zuviel sehr leicht die Ausführung der Analyse.

Gestatten Volumen und Gewicht des Gefäßes, in welchem die Auflösung, Fällung usw. erfolgen soll, eine Wägung desselben auf der Analysenwage,[1]) so wägt man die Substanz direkt in jenem ab; ist dies nicht der Fall, so bedient man sich eines Wägeröhrchens, welches mit der Substanz gefüllt in einem passenden Ständer (Fig. 4) gewogen, dann ganz oder teilweise in jenes Gefäß entleert und zurückgewogen wird. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge der angewandten Substanz.

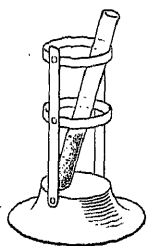



Fig. 4.

Auflösung fester Substanzen. Hiezu benützt man in erster Linie Wasser, dann Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, auch Kalilauge. Manche Substanzen müssen vorher „aufgeschlossen", d. h. in Wasser oder Säuren löslich gemacht werden, indem man sie mit kohlensaurem, saurem schwefelsaurem Alkali usw. schmilzt. In dieser Beziehung sind die Angaben im speziellen Teile maßgebend.

Häufig kann die erhaltene Lösung nicht direkt, sondern erst nach vorherigem Eindampfen benützt werden. Hiezu verwendet man Glas-, Porzellan- oder Platinschalen, welche, falls die Temperatur 100° nicht übersteigen soll, auf einem mit Wasser gefüllten Metallkessel (Wasserbade) oder, behufs Erreichung höherer Temperatur, auf einem mit Sand gefüllten

---

1) Für die gewöhnlichen Analysenwagen beträgt die Maximalbelastung 80—90 g.

Eisenbecken (Sandbade) oder auch über freier Flamme (geschützt durch eine Asbestplatte oder ein Drahtnetz) erhitzt werden. Bei Benützung von Platingsfäßen muß selbstverständlich die Bildung von Königswasser (freiem Chlor) ausgeschlossen sein; beim Erhitzen auf dem Sandbade oder über freier Flamme hat man durch vorsichtige Regulierung der Flamme oder durch beständiges Umrühren für eine gleichmäßige, ruhige Dampfbildung zu sorgen, um ein Verspritzen oder Anbrennen zu verhüten.

Die Ausführung der einzelnen Bestimmungen erfolgt dann in der Regel durch

I. Gewichtsanalyse,
oder II. Maßanalyse,
oder III. Gasometrische Analyse.[1])

I. Gewichtsanalyse.

Bei dieser Methode wird die Menge des zu bestimmenden Bestandteils durch Wägung ermittelt. Dies ist nur möglich unter der Voraussetzung, daß der Stoff in eine Form gebracht werden kann, welche während des Wägens ihr Gewicht nicht ändert, und deren Zusammensetzung genau bekannt ist. Der Wägungsform geht oft eine Abscheidungsform voraus: diese muß in den verwendeten Reagentien möglichst unlöslich sein, sie ist dann in geeigneter Weise in die Wägungsform überzuführen. Leichtflüchtige Stoffe, wie Wasser oder Kohlensäure, kann man einfach durch den Gewichtsverlust bestimmen, welchen die Substanz beim Trocknen, Glühen usw. erleidet.

Zur Abscheidung einzelner Bestandteile aus Lösungen bedient man sich entweder bestimmter Reagentien oder des elektrischen Stroms.

Abscheidung durch Reagentien.

In diesem Falle erzeugt man Niederschläge, welche wie erwähnt in den angewandten Reagentien möglichst

1) Über Kolorimetrie und Spektralanalyse s. Anhang.

unlöslich sein müssen und von der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind, durch Filtration und darauffolgendes Auswaschen zu trennen sind. Für quantitative Zwecke verwende man ein möglichst aschefreies Filtrierpapier und lege dies mit großer Sorgfalt glatt an die Trichterwand an: Das Filter darf niemals über den oberen Rand des Trichters herausragen; es soll immer einige Millimeter unter diesem Rande endigen. Will man die Filtration beschleunigen, so verwendet man statt der Papierfilter vorher gewogene Porzellan-[1]) oder Platin-[2]) (Gooch-) Tiegel mit siebförmigem Boden (Fig. 5), welcher durch sorgfältige Auflage von Asbest (oder Platinschwamm) in ein „Filter" verwandelt ist: Langfaseriger, weicher Asbest wird in ca. 5 mm lange Stückchen geschnitten, mit reiner konz. Salzsäure ausgekocht (oder 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt), vollständig ausgewaschen, getrocknet und in reiner Stöpselflasche aufbewahrt. Behufs Bereitung des erwähnten „Filters" verwandelt man etwas von diesem Asbest durch Schütteln mit Wasser zum Brei, befestigt den Tiegel gemäß Fig. 6 mittelst umgestülpten Kautschukschlauches auf dem Glasaufsatze einer „Saugflasche", bedeckt den Boden des Tiegels zuerst mit etwas trockenem Asbest, gießt dann unter ganz schwachem Saugen von jenem Brei auf, verstärkt die Asbestschicht bis zu ca. 2 mm Höhe, legt dann die zum Tiegel gehörige Siebplatte darauf, füllt auch deren Bohrungen noch mit Asbestbrei

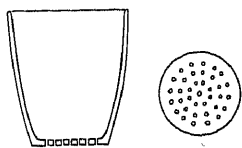
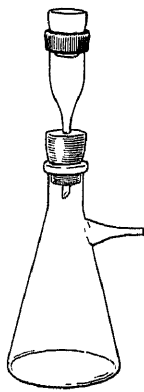



Fig. 5.

Fig. 6.

1) Gooch, Z. **19.** 333. — Paul, Z. **31.** 541. — Friedheim u. Michaelis, Z. **34.** 518. — Murmann, M. f. Ch. **19.** 403.

2) Neubauer-Heraeus, Z. ang. **1900.** 745.

und wäscht unter ständigem Saugen mit Wasser nach, bis letzteres völlig klar abläuft.

Zum Trocknen (namentlich bei Temperaturen über 100°), sowie zum Glühen werden diese Gooch-Tiegel mittelst Porzellan- oder Asbest-Ring in einen zweiten, größeren Tiegel (Fig. 7) eingesetzt, so daß beim Glühen nur der letztere direkt von der Flamme berührt wird.[1])

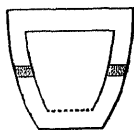



Fig. 7.

Auch beim Sammeln von Niederschlägen auf diesen „Filtern" darf nur mäßiger Saugdruck benützt werden.

In einzelnen Fällen werden auch Filtrierröhrchen mit durchlöchertem und mittelst Asbest abgedichtetem Boden[2]) (oder mit Porzellaneinsatz und Asbestdichtung usw.) verwendet.

Von der Hauptmenge der Flüssigkeit trennt man den Niederschlag häufig durch Dekantieren, indem man denselben im Fällungsgefäße absitzen läßt, dann die möglichst klare Flüssigkeit durch ein Filter abgießt, zum Niederschlage neue Waschflüssigkeit gibt und diese Operationen mehrmals wiederholt. Die Verbringung von Flüssigkeit und Niederschlag auf das Filter muß immer mittelst Glasstab, Glasröhre, Platinspatel usw. erfolgen, um ein Herablaufen der Flüssigkeit an den äußeren Wänden des Ausgußgefäßes und damit einen Verlust zu verhüten. Aus gleichem Grunde wird auch zweckmäßig die Ausgußstelle vorher schwach eingefettet. Die Hauptmenge des Niederschlages läßt sich in der Regel ohne Schwierigkeit auf das Filter überführen, die letzten Anteile können mit Hilfe einer spatelartig zugeschnittenen Federfahne unter gleichzeitigem Nachspülen dahin verbracht werden.

Schließlich muß der Niederschlag auf dem Filter vollständig ausgewaschen werden, bis eine Probe

1) Z. anorg. **17.** 266.
2) Lohse und Tomaschewski, Z. **39.** 158.

der Waschflüssigkeit keine Reaktion mehr gibt auf die zu entfernenden Stoffe. Der Zusatz neuer Waschflüssigkeit wird hiebei meist durch eine „Spritzflasche“ bewerkstelligt, mit deren Inhalt jedoch behufs Vermeidung von Verlusten durch Verspritzen nie die Mitte des Filters, sondern nur dessen Rand behandelt werden darf.

Zum Trocknen der ausgewaschenen Niederschläge kann man sich je nach der Luft- und Feuer-Beständigkeit derselben einer der S. 12 angegebenen Methoden bedienen, wenn nicht spezielle anderweitige Vorschriften gegeben sind.

Hat das Trocknen bei einer 120° nicht übersteigenden Temperatur zu geschehen, so wird das Filter vor seiner Benützung bei derselben Temperatur wie nachher der Niederschlag getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator zwischen zwei genau aufeinander passenden Uhrgläsern mit Messingklemme (Fig. 8) gewogen; dem gleichen Zwecke kann auch ein Wägeglas (Fig. 9) oder ein Wägerohr (Fig. 10) [1]) dienen; nach der Filtration behandelt man das Filter mit dem Niederschlage in gleicher Weise und ermittelt dessen Gewichtszunahme.

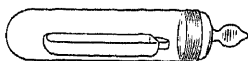



Fig. 8.

Fig. 9. Fig. 10.

Beim Glühen von Niederschlägen ist das Filter einzuäschern und das Gewicht der Asche in Abrechnung zu bringen. Man kann dasselbe erfahren, indem man 5—10 Filter derselben Größe und Qualität verbrennt, den Rückstand wägt und auf das einzelne Filter berechnet

1) Letztere benützt man vorzugsweise bei der Wägung von Porzellan- oder Platin-Schiffchen.

Die käuflichen Pakete möglichst aschefreier Filter tragen übrigens regelmäßig einen entsprechenden Vermerk.

Abscheidung durch Elektrolyse.[1])

Leitet man durch Metallsalzlösungen den galvanischen Strom, so wird in vielen Fällen das Metall als solches und zwar — unter günstig gewählten Bedingungen — vollständig an der negativen Elektrode in Form eines fest anhaftenden, kompakten Überzuges abgeschieden. Hat man also vor dem Versuche die Elektrode gewogen und wäscht bezw. trocknet man sie nachher in geeigneter Weise, so ergibt ihre Gewichtszunahme direkt die Menge des Metalls.

Blei und Mangan werden dagegen an der positiven Elektrode als Hyperoxyde gefällt, die aber auch ohne Schwierigkeit in wägbare Form gebracht werden können.

Stromquellen. Als solche sind brauchbar: Elemente von Bunsen, Kupferoxyd- Alkali- Zink-Elemente usw., Thermosäulen verschiedener Konstruktion,[2]) Dynamomaschinen in Verbindung mit Accumulatoren.

Messinstrumente. Die erfolgreiche Durchführung einer jeden elektrolytischen Fällung erfordert eine bestimmte Stromdichte (D), welche abhängig ist einerseits von der Stromstärke (J), andererseits von der Oberfläche (O) der Elektrode, an welcher der Niederschlag sich bilden soll. $\left(D = \frac{J}{O}\right)$. Folglich muß man O (wenigstens annähernd) kennen (s. S.21) und J bestimmen. Zur Bestimmung der Stromstärke, deren Einheit als Ampère (A) bezeichnet wird, benützt

1) Spezialwerke: Quantitative Analyse durch Elektrolyse, Classen. 5. Aufl. Berlin 1908. — Elektrolyse der Metalle, Neumann. Halle 1897. — Quantit. Elektroanalyse, Smith (Stähler). Leipzig 1908.

2) Empfehlenswert erscheint die von Gülcher (Elektrotechnische Zeitschrift **11.** 187) angegebene Form. — Berg- und Hüttenmännische Ztg. **51.** 27. 189.

man zweckmäßig elektromagnetische Instrumente (Ampèremeter) z. B. das Federgalvanometer von Kohlrausch (Konstruktion Hartmann und Braun),[1] das absolute Galvanometer für technische Zwecke von Edelmann,[2] das aperiodische Ampèremeter von Keiser und Schmidt (System Deprez-d'Arsonval) usw.

Die Messung der Elektrodenspannung (E), deren Einheit man Volt nennt, ist zwar nicht immer notwendig, erscheint aber deshalb zweckmäßig, weil sie bei manchen Elektrolysen infolge von Änderungen des Widerstandes (W) bedeutenden Schwankungen unterworfen ist ($E = W \cdot J$); geradezu unentbehrlich erweist sie sich aber bei manchen Trennungen. Zur Bestimmung von E (als Voltmeter) haben sich besonders bewährt: das von Hartmann und Braun nach dem Prinzip des Kohlrauschschen Federgalvanometers konstruierte Instrument,[3] sowie das Torsionsgalvanometer von Siemens und Halske und die Voltmeter von Keiser und Schmidt.

Die Regulierung der Ströme berwerkstelligt man durch Einschaltung passender Widerstände (Rheostaten).

Die Messung von J (und event. E) muß während der ganzen Dauer der Elektrolyse in jedem beliebigen Momente ausführbar sein; bei gleichzeitiger Durchführung mehrerer Analysen kann man dies ermöglichen durch Anbringung eines Universalumschalters,[4] welcher die beliebige Ausschaltung und Einschaltung des Meßinstrumentes ohne Änderung von Stromstärke und Spannung gestattet.

Elektroden. Zur Herstellung von Elektroden für die quantitative Elektrolyse eignet sich am besten stark gewalztes bezw. gehämmertes, iridiumhaltiges Platin.

---

1) Elektrotechn. Zts. **7.** 323.
2) Centralbl. f. Elektrotechnik **9.** 68.
3) Elektrotechn. Zts. **7.** 323.
4) von Klobukow, J. pr. (2) **34.** 539.

Im allgemeinen sind stark polierte Flächen für eine schöne Abscheidung der Niederschläge günstiger als minder glatte, durch den Gebrauch zum Teil korrodierte. In einzelnen Fällen (z. B. bei der Fällung des Bleis und Antimons) ist jedoch die Anwendung von Schalen mit absichtlich rauh gemachter (durch Sandstrahlgebläse „mattierter") Innenseite vorzuziehen (Classen). Was die Form der Elektroden betrifft, so kann man verwenden einerseits eine Schale, anderseits eine kugelförmig gewölbte oder auch ebene, von dem Boden der Schale in passendem Abstande befestigte Scheibenelektrode (Fig. 11 und 15). Die Schalen sollen einen kräftigen Boden besitzen; behufs Erleichterung der Arbeit bei ihrer Benützung berechnet bezw. bestimmt und notiert man sich ein- für allemal ihre Oberfläche, sowie ihren Kubikinhalt mit Bezug auf ihre Füllung bis zu verschiedenen Höhen, wie dies das Beispiel in Fig. 12 veranschaulicht. Zur Herstellung der Scheibenelektroden soll ein etwa 0,3 mm starkes Platinblech verwendet werden, welches am Stiele (von 1,5—2 mm Stärke) zweckmäßig durch Platin-Lötung befestigt ist. Die Scheiben werden mit einer oder mehreren Öffnungen (o) versehen, um eine bessere Zirkulation der Flüssigkeit zu ermöglichen.

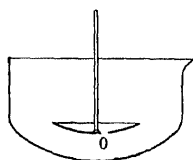
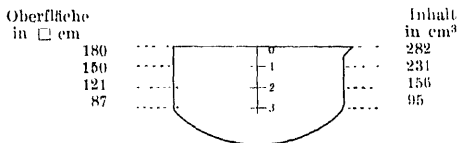



Fig. 11. Fig. 12.

Ganz besonders geeignet für elektroanalytische Fällungen sind Winkler's Drahtnetzelektroden,[1]) welche gegenüber der Platinschale mehrere

1) B. 32. 2192.

Vorzüge aufweisen:[1]) Die Diffusion des Elektrolyten wird erleichtert und dadurch in weitgehendem Maße der Verarmung an Metallionen an der Kathode vorgebeugt, welche die Abscheidung pulveriger oder schwammiger Niederschläge bedingen würde; die Stromverteilung ist eine sehr gleichmäßige, was ebenfalls die Form des Metallniederschlages günstig beeinflußt; das Auswaschen der Niederschläge wird sehr erleichtert und eine übermäßige Verdünnung des zurückbleibenden Elektrolyten vermieden; schließlich ist auch das Gewicht der Drahtnetzelektrode kleiner ($^1/_5$—$^1/_4$), daher der Anschaffungspreis geringer.

Endlich finden noch konische[2]) Elektroden Anwendung.

Die Reinigung der Elektroden bewerkstellige man, soweit als möglich auf chemischem Wege (Behandlung mit Säuren, Schmelzen mit Borax, saurem Kaliumsulfat usw.). Die gründlich gewaschenen Elektroden werden schließlich durch schwaches Erhitzen getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt bis zur Wägung.

Ausführung der Elektrolysen.

I. Anwendung von Schalen. Die Metallsalzlösung wird mit den nötigen Zusätzen in die Platinschale (Fig. 13) gebracht, die Scheibenelektrode so eingeführt, daß sie von jener ca. 1,5 cm absteht und gleichzeitig ein durchlöchertes und vom Stiel der Scheibenelektrode gehaltenes Uhrglas auf die Schale gesetzt, damit bei eintretender Gasentwicklung nichts verspritzen kann. Je nachdem Metall oder ein Hyperoxyd ausfallen soll, verbindet man die Schale mit dem negativen oder positiven Pole der Stromquelle. Die jeweils anzuwendende normale Stromdichte ist bei den einzelnen

---

1) S. besonders F. Foerster, Z. ang. **19**. 1848.

2) Holland, Bull. [3] **23**. 291. — Betr. Filtertiegel s. Gooch und Beyer, Z. anorg., **58**. 65.

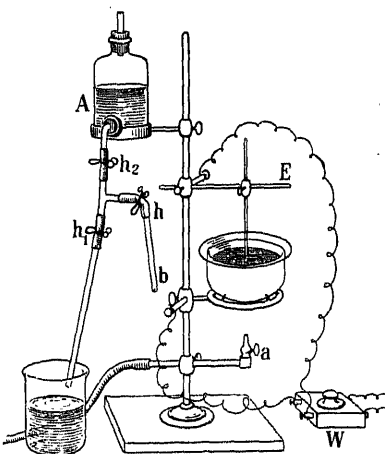
Metallen als $N \cdot D_{100}$ angegeben, bezogen auf 100 qcm der zur Aufnahme des Niederschlages bestimmten Elektrodenoberfläche;[1]) für eine Fläche von der Größe O ergibt sich also die zugehörige Stromstärke aus der Formel

$$J = (N \cdot D_{100}) \cdot \frac{O}{100}.$$

Die Messung derselben ist jedenfalls einmal am Anfange der Elektrolyse, in solchen Fällen aber, wo bedeutende Veränderungen der elektrolytischen Verhältnisse auftreten, öfter in passenden Zwischenräumen auszuführen.

Fig. 13.

Manche Elektrolysen werden durch Erwärmung der Flüssigkeit oder beständiges Umrühren günstig beeinflußt; zu ersterem Zwecke benützt man den kleinen Brenner a, doch soll die Temperatur im allgemeinen nicht über 55⁰ steigen. Das Umrühren läßt man zweckmäßig durch die Scheibenelektrode besorgen, indem man deren Stiel in den Muff einer Rührvorrichtung einspannt.[2]) — Bei sehr kräftigem Rühren (600—1000 Touren pro Minute) läßt sich die Stromdichte vergrößern und deshalb in einer Anzahl von Fällen die elektrolytische Abscheidung außerordentlich beschleunigen, ohne Schaden für die Ge-

---

1) Diese „Normalgrösse", $N \cdot D_{100}$ wurde auf Veranlassung von v. Klobukow u. W. v. Miller zuerst durch die 2. Auflage dieses Buches (1891) eingeführt.

2) S. z. B. von Klobukow, J. pr. (2) **40.** 121. — Elektrolyt. Statif: Peters, Z. ang. **1899.** 1076.

nauigkeit. Selbst Trennungen können in dieser Weise ausgeführt werden. Für diese Schnellelektrolysen wurden eine Reihe von Apparaten unter Verwendung der verschiedensten Elektrodenformen, auch von Quecksilberelektroden konstruiert und geeignete Verfahren ausgearbeitet.[1])

Das Ende der Fällung ermittelt man durch einen der folgenden Versuche:

1) Man nimmt mit Hilfe einer kleinen, unten kapillar ausgezogenen Röhre einige Tropfen Flüssigkeit aus der Schale und stellt hiemit eine geeignete Reaktion an;

2) man legt nach Luckow über den Rand der Schale eine sog. Hilfselektrode H (Fig. 14), ein dünnes Platinblech, welches sich mit einem Anfluge bedecken wird, solange noch fällbares Metall vorhanden ist;

Fig. 14.

3) man erhöht das Niveau der Flüssigkeit in der Schale durch Zusatz von Wasser um wenige Millimeter und beobachtet, ob an der so neu gebildeten, wirksamen Elektrodenfläche noch ein Niederschlag entsteht.

Im allgemeinen dürfte die erste Methode die richtigste sein, namentlich dann, wenn die Farbe des elektrolytischen Niederschlages sich nur wenig von derjenigen des Platins unterscheidet, wie dies bei Nickel, Kobalt, Eisen usw. der Fall ist.

Nach vollendeter Fällung muß der Niederschlag durch Auswaschen von der überstehenden und anhaftenden Flüssigkeit völlig getrennt werden. Ist diese frei von Stoffen, welche beim Aufhören des Stromes den Niederschlag angreifen würden,

---

1) Gooch und Medway, Am. J. of Science (IV) **15.** 320. — Exner, Journ. Am. Ch Soc. **25.** 896 — Shepherd, Journ. of phys. Ch. **7.** 568. — Fischer und Boddaert, Z. El. **10.** 945. — Price und Judge, News **94.** 18 — Flora, Z. anorg. **47.** 1. — Frary, Z. El. **13.** 308. — Spezialwerk: Edg. F. Smith: Quantitative Elektroanalyse. Deutsch v. Stähler. Leipzig, Veit & Co. 1908.

so entfernt man einfach die Scheibenelektrode, gießt ab, und wäscht die Schale zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol. Wäre dagegen bei Unterbrechung des Stromes eine Wiederauflösung der Fällung zu befürchten, so verfährt man in folgender Weise:

Man führt, ohne den Strom zu unterbrechen, das kurze Heberrohr b (s. Fig. 13) über der Scheibenelektrode in die Schale ein, läßt durch Öffnen der Quetschhähne h und h_2 aus der Flasche A zuerst etwas Wasser eintreten, schließt dann h_2 und läßt bei geöffnetem Hahn h_1 die Flüssigkeit bis nahe an den oberen Rand des Niederschlages ablaufen; hierauf führt man abermals Wasser ein und wiederholt diese Manipulationen, bis die betr. Säure usw. soweit verdünnt ist, daß ohne Gefahr der Auflösung ein Auswaschen nach Stromunterbrechung wie oben stattfinden kann. — Oder man benützt gemäß Fig. 15 ein einfaches kleines Heberrohr (eingeschoben in eine Öffnung der Scheibenelektrode), während man andererseits Wasser zulaufen läßt.

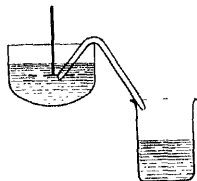



Fig. 15.

Die durch das Waschen völlig gereinigten (und nötigenfalls mit Alkohol ausgespülten) Schalen mit den Niederschlägen trocknet man entweder im Exsiccator (Quecksilber) oder 5—10 Minuten im Luftbade bei 100° (Mehrzahl der Metalle) oder durch Glühen (Hyperoxyde) und wägt sie schließlich.

II. Anwendung von Drahtnetzelektroden. Hier benützt man zur Aufnahme des Elektrolyten, dessen Volumen möglichst auf 100 ccm zu beschränken ist, ein Becherglas von 4,5 cm Durchmesser und etwa 10 cm Höhe. Für größere Flüssigkeitsmengen sei der Becher bei gleicher Höhe entsprechend weiter. Die Drahtnetzelektrode und die dazu gehörige Platindrahtspirale werden in zwei auf dem Stabe E (in diesem Falle Ebonit, Fig. 13 S. 23) in geeigneter Entfernung montierte Elektrodenträger eingeklemmt und in das

Becherglas bis fast auf den Boden eingesenkt. Um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, bedeckt man das Becherglas mit den beiden Hälften eines in der Mitte auseinandergeschnittenen Uhrglases. Das Auswaschen geschieht in der Weise, daß man die Elektroden am Ebonitstab langsam in die Höhe hebt und die freigelegte Metallfläche sofort mit Wasser abspritzt. Die schließlich abgenommene Drahtnetzelektrode wird noch mit absolutem Alkohol abgespült und in dem über einer Bunsenflamme aufsteigenden warmen Luftstrom vorsichtig getrocknet.[1])

Die im Verlaufe der Elektrolyse gemachten Beobachtungen sowie die erhaltenen Resultate werden zweckmäßig in einer Tabelle zusammengestellt, für welche das Formular S. 27 als Muster dienen kann.

Für alle später beschriebenen elektrolytischen Methoden, welchen in der Anmerkung die Zeichen „E. L. M." beigefügt sind, wurden im elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule München die günstigsten Fällungsbedingungen ausprobiert.[2])

Berechnung der gewichtsanalytischen Resultate.

Alle Wägungen dürfen erst dann als Grundlagen der Berechnung benützt werden, wenn Gewichtskonstanz eingetreten ist, d. h. wenn die gewogene Substanz bei (unter gleichen Bedingungen) wiederholtem Trocknen, Glühen usw. keine Gewichtsveränderung mehr erleidet. Um die Resultate verschiedener Analysen untereinander vergleichen zu können, werden dieselben sämtlich in Prozente umgerechnet.

---

1) Foerster Z. ang. **19.** 1849. — Zum Auswaschen ohne Stromunterbrechung ist Classens Becherglas mit Abflußheber geeignet. (Quantit. Elektrolyse S. 119.)

2) Hieran hat sich unter Leitung der Herren Prof. Dr. v. Miller, Dr. v. Klobukow, Wieland und Dr. Hofer eine größere Anzahl von Studierenden der techn. Hochschule München beteiligt.

Art des Versuches:

Anstellung des Versuches (Gewichts- und Volumverhältnisse der angewandten Substanzen):

Stromquelle (Art und Schaltung):

Elektrolyt. Apparat (Art und Anordnung):

Beobachtungen am elektrolytischen Apparat			Beobachtungen am Elektrolyten				Elektrische Messungen					
Abstand der Elektrod. in cm	Oberfläche d. Elektroden in cm²		Volum in cm³	Spezif. Gewicht	Erwärmt? °C.?	Bewegt?	Zeitpunkt d. Beobachtung	J Stromstärke in Amp.	$D_{(100)}$ Stromdichte per 100 cm²		E Elektrodenspannung in Volt	W *) Widerst. der Elektrolyse in Ohm
	(−) El.	(+) El.							(−) El.	(+) El.		

Dauer des Versuches in St.:

Versuchsergebnis:

Bemerkungen (Veränderungen im Elektrolyt und an den Elektroden, Eigenschaften der Niederschläge, besondere und anomale Erscheinungen während der Elektrolyse, Erkennung der beendeten Fällung, etc.):

---

*) $W = \frac{E}{J}$ = „Gesamtwiderstand der Elektrolyse!“

Datum: .... Unterschrift: ....

B e i s p i e l e i n e r B e r e c h n u n g: Bei der Analyse eines Silbernitrats, von welchem 0,5724 g zur Bestimmung verwendet wurden, erhielt man 0,4824 g Chlorsilber (Wägungsform des Silbers), der S i l b e r - g e h a l t der angewandten Substanz ergibt sich also aus der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl Ag} & : & \text{Ag} \\ (35{,}45 + 107{,}93) & : & 107{,}93 = 0{,}4824 : x \\ & & x = 0{,}3631 \text{ g Ag} \end{array}$$

und der P r o z e n t g e h a l t:

$$\begin{array}{c} \text{Substanz} : \text{Ag} \\ 0{,}5724 : 0{,}3631 = 100 : x_1 \\ x_1 = 63{,}44\% \text{ Ag.} \end{array}$$

Ist die analysierte Substanz, wie in diesem Beispiele, eine einheitliche chemische Verbindung, so vergleicht man den gefundenen Prozentgehalt mit dem t h e o r e t i s c h b e r e c h n e t e n:

$$\begin{array}{ccc} NO_3\,Ag & : & Ag \\ (14{,}01 + 3 \cdot 16 + 107{,}93) & : & 107{,}93 = 100 : x_2 \\ & & x_2 = 63{,}51\% \text{ Ag.} \end{array}$$

	Ber. f. NO_3 Ag:	Gefunden:
% Ag	63,51	63,44

Wesentlich einfacher ist die Berechnung mittelst Logarithmen: Das Verhältnis zwischen dem zu bestimmenden Stoff und der Wägungsform (N) (z. B. Ag: Cl Ag) ist ein konstantes, kann also durch einen Faktor (F) ausgedrückt werden;[1]) die gesuchte Prozentzahl (P) für die angewandte Substanz (S) ist dann:

$$\log P = \log N + \log F + \log 100 - \log S.$$

Da zumeist sofort ersichtlich ist, ob P kleiner als 1 oder größer als 10 sein wird, kann man die Kennziffern der Logarithmen und folglich auch log 100 weglassen; endlich darf für — log S auch + (1 — log S) gesetzt werden; demnach wird obige Berechnung vereinfacht zu:

1) Logarithm. Rechentafeln f. Chemiker: Küster, 8. Aufl., Leipzig 1908.

$$\begin{array}{llll} \log 0{,}4824 = 68341 & \text{oder} & & 68341 \\ \log F \quad = 87665 & & & 87665 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; 56006 & (1 - \log S) & = & 24224 \\ -\log S \;\; = 75776 & \log P & = & 80230 \\ \log P \quad = 80230 & \text{entspr. } 63{,}44\% \text{ Ag.} & & \end{array}$$

Es ist völlig zwecklos, die Prozentzahlen auf mehr als zwei Dezimalen zu berechnen und anzugeben; schon die 2. Dezimale ist bei den gewöhnlichen Analysen vielfach unsicher.

Bei der Analyse von Gemengen, in welchen alle Bestandteile bestimmbar sind, darf bei richtiger Ausführung der Analyse die Summe der einzelnen Prozentzahlen nur wenig von 100 abweichen.

II. Massanalyse.[1]

Während bei der Gewichtsanalyse die Reagentien stets in größerem oder geringerem Überschusse zugegeben werden und man den Gehalt derselben in der Regel nicht zu wissen braucht, verwendet man in der Maßanalyse nur Reagentien von genau bestimmtem Gehalte (Maßflüssigkeiten), und ermittelt, wieviel davon zur Durchführung einer Reaktion gerade notwendig ist. Wird z. B. bei der oben erwähnten Analyse von Silbernitrat zur Fällung des Metalls eine Kochsalzlösung benützt, welche im Liter genau 5 g Chlornatrium enthält, und verbraucht man von dieser 39,45 ccm, bis in der Lösung jener 0,5724 g Silbernitrat gerade kein Niederschlag mehr entsteht, so kann man die Menge des Silbers berechnen, ohne das entstandene Chlorsilber wägen zu müssen:

$$\text{ccm} : \text{g ClNa}$$
$$1000 : 5 = 39{,}45 : y$$
$$y = 0{,}1972 \text{ g ClNa} \qquad \text{(I)}$$

1) Spezialwerke: Classen, Fr. Mohrs Lehrbuch der chem.-analyt. Titriermethoden. 7. Aufl. Braunschweig 1896. — Winkler, Prakt. Übungen in d. Maßanalyse. 3. Aufl. Leipzig 1902. — Weinland, Maßanalyse, 2. Aufl. 1906.

$$\begin{aligned} & \quad\quad\quad\quad ClNa \quad\quad\quad : Ag \\ \text{ferner} \quad & (35{,}45 + 23{,}05) : 107{,}93 = 0{,}1972 : x \\ & x = 0{,}3637\,\text{g Ag.} \end{aligned} \tag{II}$$

$$\begin{aligned} & \text{Substanz} : Ag \\ \text{endlich} \quad & 0{,}5724 : 0{,}3637 = 100 : x_1 \\ & x_1 = 63{,}56\%\ \text{Ag.} \end{aligned} \tag{III}$$

Für maßanalytische Methoden eignen sich nur solche Reaktionen, deren Ende durch irgend ein äußeres Merkmal, eine Farbenerscheinung, das Auftreten oder Verschwinden eines Niederschlages usw. genau erkenntlich ist.

In vielen Fällen kündet sich das Ende der Reaktion ohne weiteres an. So wird bei Zusatz von Permanganatlösung zu Eisenoxydullösung die rote Farbe des Permanganats plötzlich bestehen bleiben, sobald alles Eisenoxydul oxydiert ist; so wird bei Zusatz von Kochsalzlösung zu salpetersaurem Silber keine weitere Trübung mehr eintreten, wenn alles Silber gefällt ist. Häufig aber muß man eine dritte Substanz, einen Indikator zusetzen, der das Ende der Reaktion in auffälliger Weise anzeigt. So wird z. B. die mit Lackmustinktur versetzte rot gefärbte Auflösung einer Säure in dem Momente blau, in welchem durch Zusatz von ätzendem Alkali sämtliche Säure neutralisiert worden ist.

Kann man aus irgend einem Grunde den Indikator nicht direkt der Flüssigkeit, welche den zu bestimmenden Stoff enthält, beimischen, so entnimmt man derselben von Zeit zu Zeit einen Tropfen und läßt dann die Reaktion mit einem Tropfen des Indikators außerhalb der Flüssigkeit (auf einer Porzellanplatte usw.) vor sich gehen (Tüpfelanalyse).

Zur Erlangung einer scharfen Endreaktion ist es häufig notwendig, von dem Reagens einen Überschuß anzuwenden und diesen durch eine zweite Maßflüssigkeit zurückzumessen (Restanalyse).

Messgefässe.[1])

Bei der Ausführung der Maßanalyse benützt man graduierte Gefäße, sog. Meßgefäße, wie Büretten, Pipetten, Maßflaschen und Mischzylinder. Als Maßeinheit dient der Kubikcentimeter = /1000 Liter = 1 g Wasser von 4° C.

Fig. 16.

Büretten. Die Büretten sind zylindrische Glasröhren mit enger Ausflußöffnung. Sie haben eine Teilung in fünftel oder zehntel Kubikzentimeter und sind zur Aufnahme der als Reagens benützten Maßflüssigkeit bestimmt.

Bei der Quetschhahnbürette (Fig. 16) ist das untere Ende der Glasröhre etwas eingeschnürt, um an demselben einen Kautschukschlauch befestigen zu können, der seinerseits ein mit feiner Spitze endigendes Glasröhrchen trägt. Der Verschluß der Kautschukröhre kann durch einen Quetschhahn (Fig. 17)[2]) oder dadurch erreicht werden, daß man in den Kautschukschlauch zwischen Bürette und Ausflußrohr eine kleine Glaskugel einschiebt; sobald man von außen diese Stelle mit Zeigefinger und Daumen drückt, entsteht zu beiden Seiten der Kugel ein Hohl-

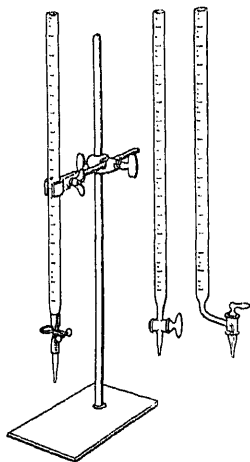
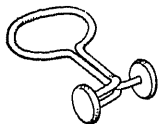
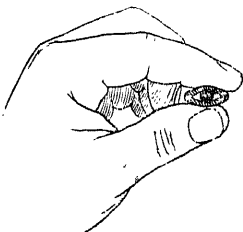



Fig. 17.

Fig. 18.

1) Einrichtung u. Prüfung: Schloesser, Z. ang 16. 953 977. 1004. — Amtliche Vorschriften: Weinstein, Z. ang 17. 1745. — Schloesser, Z. ang 21. 833 S. ferner Schloesser und Grimm, Ztg. 30. 1071.

2) Neue Konstruktion: Leiss, Ztg. 21. 203.

raum (Fig. 18), welcher der Flüssigkeit den Austritt gestattet.[1])

Die Ab- und Zuflußbüretten (Fig. 19) benützt man, wenn ein häufiges Auffüllen der Büretten nötig ist, oder wenn die Maßflüssigkeit vor Luftzutritt geschützt werden muß.

Die Bürette steht mit der Vorrats-Flasche in Verbindung und bei einem Drucke auf den seitlichen Quetschhahn füllt sich die Bürette von unten nach oben.[2])

Für Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, wie Jod-, Permanganat-Lösung, Kalilauge usw. nimmt man Büretten mit Glashahn (Fig. 16); früher benützte man hiezu Gay-Lussac's Bürette (Fig. 20). Sie besteht aus zwei kommunizierenden Röhren, von denen die eine (die weitere) die Teilung trägt, während die andere (engere) als Ausflußrohr benützt wird; die Bürette befindet sich in einem Holzfuße.

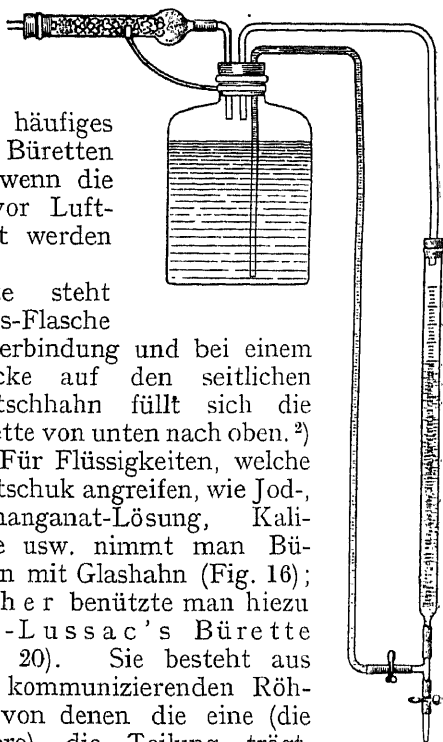
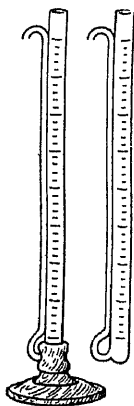



Fig. 20.

Fig. 19.

1) S. auch Binder, Z. **27.** 178.

2) Tragbare Ab- und Zuflußbürette s. Sestini, Z. **16.** 467. Ventilbürette s. König, Z. **15.** 311. — S. ferner Z. **33.** 438. — Ztg. **15.** 882. 917. — **16.** 792. R. 291. — Automat. Einstellung des Nullpunktes: Zahn, Z. ang. **16.** 282.

Ablesung an den Büretten. Bei Ausführung einer Maßanalyse (Titration) muß man vor und nach dem Versuche den Stand der Flüssigkeit in der Bürette ablesen; die Differenz zwischen beiden Beobachtungen ergibt das verbrauchte Flüssigkeitsvolumen.[1]) Behufs Erzielung genauer Resultate läßt man die Flüssigkeit frei auslaufen, streicht den letzten Tropfen ab und wartet 1 Minute bis zur Ablesung.

Bei dem Ablesen muß das Auge des Beobachters sich immer in gleicher Höhe mit dem Niveau der Flüssigkeit befinden. Da alle zu Titrationen benützten Lösungen in den Büretten eine konkave Oberfläche (Meniscus) annehmen, von welcher nur der unterste Punkt mit Sicherheit bestimmt werden kann, so ist der Stand des letzteren für die Ablesungen zu benützen. Diese werden am einfachsten in der Weise bewerkstelligt, daß man hinter der Bürette ein halb schwarzes und ein halb weißes Papier so anbringt, daß die schwarze Fläche wenige Millimeter unter dem Meniscus beginnt (Fig. 21)[2]).

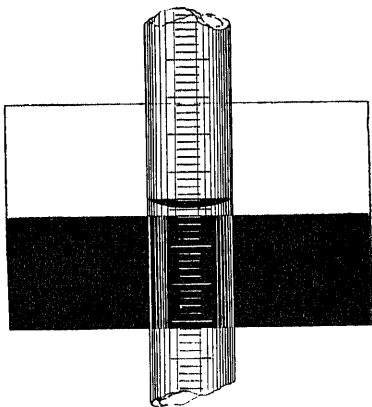



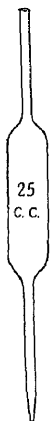
Fig. 21.

Pipetten. Die Pipetten oder Saugröhren werden angewendet, wenn man aus einer größeren Menge von Flüssigkeit ein bestimmtes Volumen herausnehmen will.

---

1) Reduktion auf Normal-Volumen: Schloesser, Ztg. **29.** 509.

2) Betreffs Ablesung mittels „Schwimmers" etc.: Kreitling, Z. ang. **1900.** 829. — **1902.** 4. — Visier-Blende: Goeckel, Ztg. **27.** 1036.

Vollpipetten besitzen nur eine Marke (Fig. 22), so daß sie nur zur Aufnahme eines bestimmten Volumens geeignet sind, Meßpipetten (Fig. 23), dagegen eignen sich infolge des Verhandenseins einer Graduierung zur Herausnahme von verschieden großen Flüssigkeitsmengen.

Sie werden durch Ansaugen gefüllt, die Flüssigkeit wird durch Verschließen der oberen Öffnung mit dem Zeigefinger zurückgehalten und kann durch entsprechendes Aufheben dieses Verschlusses[1]) langsam oder rasch, ganz oder teilweise abgelassen werden. Ein vollständiger Verschluß ist auf diese Weise natürlich nur dann leicht und sicher zu bewerkstelligen, wenn die Pipette oben nicht zu weit ist.

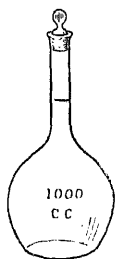
25 C. C.

Fig. 22. Fig. 23.

Voll- und Meß-Pipetten läßt man ganz oder bis zur unteren Strichmarke ablaufen, während das Auslaufrohr die Wandung des Gefäßes berührt, welches die Füllung aufnimmt; sobald der zusammenhängende freie Ausfluß aufgehört hat oder die untere Strichmarke erreicht ist, läßt man noch $^1/_4$ Minute nachlaufen.

Massflaschen (Messkolben). (Fig. 24). Ihr Inhalt ist genau gemessen und auf ihnen verzeichnet (eingeätzt). Sie tragen am Halse eine Marke. Dieselben sind zur Aufnahme und zum Messen größerer Flüssigkeitsmengen bestimmt und dienen zur Herstellung von Lösungen

1000 CC

Fig. 24

1) Dreiwegehahn hiezu: Knudsen, Ztg. **21.** 637. — Pipetten f. ätzende Flüssigkeiten: Kryž, C.-Bl. **1902.** II. 1011.

mit bestimmten Gehalte. Beim Gebrauche werden sie so gefüllt, daß der Meniscus genau an der Marke steht. Bei ihrer Entleerung ist als Wartezeit für die zuletzt ablaufenden Tropfen 1/2 Minute festgesetzt.

Mischcylinder. Die Mischzylinder (Fig. 25) unterscheiden sich von den Maßflaschen in ähnlicher Weise wie die Meßpipetten von den Vollpipetten. Sie besitzen eine Graduierung und gestatten also, Lösungen von den verschiedensten Volumen herzustellen. Um in ihnen die Auflösung fester Stoffe durch Umschütteln erleichtern und Verdunstung vermeiden zu können, sind sie mit eingeriebenem Glasstöpsel versehen. Bei völliger Entleerung: Wartezeit 1/2 Minute.

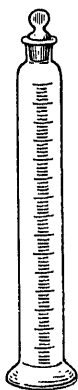
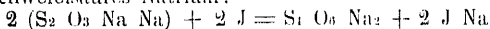



Fig. 25.

Herstellung und Urprüfung der Massflüssigkeiten.

Die bei der Maßanalyse als Reagentien benützten Flüssigkeiten müssen, wie erwähnt, einen bestimmten Gehalt haben, der je nach Bedürfnis beliebig großgenommen, meist aber so gewählt wird, daß ein Liter der Maßflüssigkeit gerade ein Äquivalentgewicht wirksamer Substanz enthält.[1]) Eine nach letzterem Prinzip bereitete Flüssigkeit heißt Normal-

1) Unter Äquivalentgewicht (in Gramm) ist hier diejenige Menge einer Substanz zu verstehen, welche bei der durchzuführenden Reaktion dem Atomgewichte eines einwertigen Elementes (z. B. Cl, J, Ag, H) äquivalent ist. So ist z. B. bei der Einwirkung von Jod auf thioschwefelsaures Natrium:

$$2\,(S_2\,O_3\,Na\,Na) + 2\,J = S_4\,O_6\,Na_2 + 2\,J\,Na$$

ein Molekül Thiosulfat äquivalent einem Atom Jod. — In der Alkalimetrie ist die Anzahl der Äquivalente einer Substanz einfach gegeben durch ihre Basicität; ihr Äquivalentgewicht ist der Quotient aus dem Molekulargewichte und der Basicität; so ist das Äquivalentgewicht der einbasischen Salzsäure = 36,45, der zweibasischen Oxalsäure ($C_2\,O_4\,H_2 + 2\,H_2\,O$) = $\frac{126}{2}$, der dreibasischen Phosphorsäure = $\frac{98}{3}$, des einsäurigen Ätzkalis = 56,16, des zweisäurigen Calciumhydroxyds $\frac{74}{2}$ etc.

lösung (n-Lösung). Ihre Anwendung bietet zwei Vorteile:

1) Sie vereinfacht die Rechnung. Wird z. B. an Stelle der S. 29 erwähnten Kochsalzlösung eine n-Lösung mit 58,5 g Cl Na im Liter genommen und verbraucht man von dieser a ccm, so ergibt sich der Silbergehalt direkt aus der Proportion:

$$\begin{array}{c} \text{ccm} : \text{Ag} \\ 1000 : 107{,}93 = a : x. \end{array}$$

2) Gleiche Volumina verschiedener n-Lösungen sind einander äquivalent. 1 ccm n-Jodlösung bedarf z. B. zur vollständigen Entfärbung genau 1 ccm n-thioschwefelsaures Natrium; 1 ccm n-Alkalilösung verbraucht zur Neutralisation genau 1 ccm n-Säure, gleichviel ob zur Bereitung der letzteren Salzsäure oder Schwefelsäure oder irgend eine andere Säure genommen worden ist.

Empirisch heißt man alle nicht normalen Flüssigkeiten; im engeren Sinne versteht man aber darunter meist solche, welche im Liter entweder 10 g wirksame Substanz enthalten, oder so hergestellt sind, daß 1 Liter derselben 10 g des mittels der Lösung zu bestimmenden Stoffes entspricht.[1])

Bei sehr empfindlichen Reaktionen bedient man sich besonders verdünnter Maßflüssigkeiten, z. B. der Zehntelnormallösungen.

Soll eine Maßflüssigkeit von einer Substanz hergestellt werden, welche leicht in chemisch reinem Zustande erhalten und abgewogen werden kann, so wägt man die entsprechende Quantität derselben genau ab, bringt sie in eine Maßflasche und gibt zunächst nur

---

1) Wägt man bei Anwendung von Normallösungen genau 1/10 Äquivalentgewicht, bei Anwendung empirischer Lösungen, von denen 1 Liter 10 g des zu bestimmenden Stoffes (A) entspricht, genau 1 g der zu analysierenden Substanz (S) ab, so geben die verbrauchten Kubikzentimeter direkt den Prozentgehalt der betr. Substanz an, da man ja, wenn S nur aus A bestehen würde, gerade 100 ccm hätte verbrauchen müssen. — Vielfach werden übrigens jetzt auch empirische Lösungen benützt, von welchen 1 Liter nur 5g A entspricht.

so viel Wasser hinzu, daß bei vorsichtigem Umschwenken eine klare Lösung entsteht. Sobald dies geschehen ist, füllt man die Flasche bis zur Marke auf, verschließt dieselbe und stellt durch wiederholtes Umschütteln gleichmäßige Mischung her. Bei fehlerfreier Manipulation muß die so erhaltene Flüssigkeit den richtigen Gehalt haben.

Trotzdem ist es zweckmäßig, auch solche Flüssigkeiten der nachher zu besprechenden sogen. Urprüfung zu unterwerfen.

Sollen Maßflüssigkeiten von Substanzen hergestellt werden, die nicht gut abgewogen werden können, weil sie entweder hygroskopisch sind, wie z. B. Rhodanammonium, oder überhaupt nur in wässeriger Lösung[1]) zur Verfügung stehen, wie z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, so wägt oder mißt man möglichst genau diejenige Menge derselben ab, welche zur Herstellung der betr. Maßflüssigkeit nötig ist, bringt dieselbe in einen Mischzylinder und gibt vorläufig nicht ganz so viel Wasser hinzu, als zur Herstellung des schließlich gewünschten Flüssigkeitsvolumens nötig wäre. Soll z. B. ein Liter Lösung erhalten werden, so füllt man vorläufig nur bis 990 oder 980 ccm auf. Die so erhaltene Lösung wird nun einer Urprüfung unterworfen, indem man auf dieselbe die Auflösung einer abgewogenen Menge chemisch reiner Substanz einwirken läßt. Durch Division der verbrauchten Kubikzentimeter Maßflüssigkeit in die zur Urprüfung abgewogene Substanz findet man den Wirkungswert (Titer) der Lösung.

Soll z. B. die Urprüfung einer Rhodanammoniumlösung vorgenommen werden, welche man zur Bestimmung des Silbers benützt[2]) und vielfach so bereitet,

---

1) Selbstverständlich sind solche Lösungen zu dem besprochenen Zwecke nur dann brauchbar, wenn sie konzentrierter sind als die darzustellende Maßflüssigkeit.

2) Über die Einzelheiten dieser Bestimmungsmethode siehe die maßanalytische Bestimmung des Silbers.

daß 1 Liter der Lösung 10 g Silber entspricht, so wägt man reines Silber (etwa 0,5 g) ab, löst dasselbe in Salpetersäure, vertreibt durch Erhitzen die salpetrige Säure und titriert nun mit der Rhodanlösung. Verbraucht man hiebei z. B. 48,5 ccm derselben, so ist ihr Titer $= \frac{0,5}{48,5} = 0,0103$ g Ag. Diese Maßflüssigkeit kann man nun direkt zu jeder Silberbestimmung verwenden, muß aber dann die verbrauchten Kubikzentimeter immer mit obigem Titer mutliplizieren, um die Menge des zu bestimmenden Silbers zu finden.

Diese Berechnung bei jeder einzelnen Analyse kann man sich ersparen, wenn man die Lösung soweit verdünnt, daß wirklich 1000 ccm 10 g Ag entsprechen. Wäre das letztere der Fall, so hätten wir auf 0,5 g Silber 50 ccm verbrauchen müssen; nehmen wir an, im Mischzylinder seien noch 940 ccm Flüssigkeit, so müssen wir diese nach der Proportion

$$48,5 : 50 = 940 : x$$
$$x = 969$$

auf 969 ccm verdünnen, um eine Lösung zu erhalten, von welcher 1 ccm genau 0,01 g Silber entspricht.

Man kann übrigens die Prüfung (Titerstellung) einer Maßflüssigkeit auch mit Hilfe einer anderen Maßflüssigkeit bewerkstelligen, deren Gehalt genau bekannt ist. Nehmen wir an, wir hätten gerade eine $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung zur Verfügung, welche im Liter genau 16,994 g NO_3 Ag entspr. 10,793 g Ag enthält, und wir wollten mittelst dieser Lösung den Titer unserer Rhodanammoniumlösung ermitteln oder dieselbe richtig stellen, so messen wir mit der Pipette 50 ccm der Silberlösung (enthaltend 0,5396 g Ag) ab und titrieren dieselben mit der Rhodanammoniumlösung. Wir verbrauchen von letzterer z. B. 52,3 ccm; demnach ist der Titer der Rhodanlösung:

$$\frac{0,5396}{52,3} = 0,0103 \text{ g Ag.}$$

Wäre die Lösung richtig, so sollten nach der Proportion

$$1000 : 10 = x : 0,5396$$

53,96 ccm verbraucht worden sein. Wir müssen also die noch vorhandenen 940 ccm der Rhodanlösung nach der Proportion

$$52,3 : 53,96 = 940 : x$$
$$x = 969,8$$

auf 969,8 ccm verdünnen, um eine Lösung zu erhalten, von welcher 1 Liter genau 10 g Ag entspricht.

Wir sind also bei der Prüfung unter Anwendung unserer Zehntelnormalsilberlösung zu denselben Resultaten gelangt, die wir bei der Urprüfung, ausgehend von einer abgewogenen Menge chemisch reinen Silbers, erhalten hatten.

Betreffs der Ausführung der Maßanalysen sind die Angaben des speziellen Teiles maßgebend.

III. Gasometrische Analyse.[1])

Als gasometrische Analysen im weiteren Sinne sind alle jene zu bezeichnen, bei denen die Bestimmung eines Bestandteiles durch die Messung eines Gasvolumens erfolgt, gleichviel, ob das ursprüngliche Material fest, flüssig oder gasförmig war. So kann man z. B. den Stickstoff in salpetersauren Salzen gasometrisch bestimmen, indem man ihn vollständig als Stickoxyd abscheidet und das Volumen dieses Gases mißt.

Im engeren Sinne sind darunter nur jene Methoden zu verstehen, welche bei der Untersuchung von Gasgemengen Anwendung finden. Bei solchen Analysen wird das Untersuchungsobjekt nie gewogen, sondern ebenfalls

1) Spezialwerke: Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1887. — Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 3. Aufl. Leipzig 1901. — Hempel, Gasanalytische Methoden. 3. Aufl. Braunschweig 1900 — Brunck, Chem. Untersuchung der Grubenwetter. 2. Aufl. Freiberg 1908. — Franzen, Gasanalyt. Übungen, Leipzig 1907.

seinem Volumen nach gemessen, und die Resultate werden in der Regel nicht in Gewichts- sondern in Volumen-Prozenten angegeben.

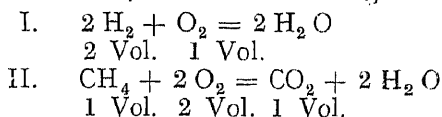
Zur Ausführung von Gasanalysen werden zwar auch einzelne Methoden der Gewichts- und Maßanalyse benützt; so kann man Kohlensäure in einem gewogenen Absorptionsapparate auffangen und dessen Gewichtszunahme bestimmen, oder man leitet das Gas durch $^1/_{10}$-n-Baritwasser und mißt den unverändert gebliebenen Anteil Barithydrat mittelst $^1/_{10}$-n-Säure zurück. Zumeist erfolgt jedoch die Bestimmung eines Gases durch Messung der Volumenverminderung, welche eintritt

1) bei der Absorption,
2) bei der Verbrennung eines Bestandteils,
3) bei der Absorption eines nach 2) entstandenen Verbrennungsproduktes.

Im ersten Falle ist die Volumenverminderung direkt gleich dem Volumen des absorbierten Gases. So können Kohlensäure, Schwefeldioxyd usw. durch Kalilauge, Sauerstoff durch pyrogallsaures Kali usw. absorbiert und bestimmt werden.

Der Verbrennung werden hauptsächlich unterworfen Wasserstoff und Methan (CH_4); die Beziehungen zwischen Volumenabnahme (Kontraktion) und ursprünglichem Volumen ergeben sich hier unter Berücksichtigung der Avogadroschen Regel, sowie der Tatsache, daß der gebildete Wasserdampf sofort kondensiert wird, aus den Gleichungen:

$$\text{I.} \quad \underset{2\ \text{Vol.}}{2\,H_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = 2\,H_2O$$

$$\text{II.} \quad \underset{1\ \text{Vol.}}{CH_4} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2\,O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2} + 2\,H_2O$$

Für je 2 Vol. Wasserstoff erhält man also eine Kontraktion von 3 Vol., für je 1 Vol. Methan eine solche von 2 Vol. Demnach wird das Volumen des Wasser-

stoffs gefunden, wenn man die Kontraktion mit $\frac{2}{3}$ multipliziert, und dasjenige des Methans, indem man die Kontraktion halbiert.[1])

Andererseits ist aber bei II das Volumen der gebildeten Kohlensäure gleich dem des Methans; das Volumen desselben kann folglich auch durch Absorption des Verbrennungsproduktes, der Kohlensäure, ermittelt werden.

Bei der Analyse von Gasgemengen kombiniert man diese 3 Arten der Volumenverminderung je nach Bedürfnis. Nur der Stickstoff kann weder absorbiert noch verbrannt werden, er bildet nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile den Rest und wird als solcher gemessen oder berechnet.

Schließlich ist noch zu betonen, daß bei der Untersuchung von Gasen qualitative und quantitative Analyse meistens in einer Operation ausgeführt werden.

Entnahme von Gasproben.

Diese muß im allgemeinen durch Absaugen bewirkt werden. Zu diesem Zwecke befestigt man an der Stelle, welcher die Probe entnommen werden soll, ein (luftdicht einzupassendes) Saugrohr aus Glas, Porzellan oder Metall, welches, falls das Gas Flugstaub oder Ruß mit sich führt, mit Glaswolle lose anzufüllen ist, und, falls an der Entnahmestelle sehr hohe Temperatur herrscht, mit Kühlmantel versehen werden kann. Mit diesem Rohre wird durch Stopfen, Glasröhre und Gummischlauch das zur Aufnahme des Gases bestimmte Gefäß verbunden. Besteht letzteres aus einer an beiden Enden durch Hähne abschließbaren (oder auch beiderseits kapillar ausgezogenen und deshalb abschmelzbaren) Glasröhre, so wird man einfach deren eines Ende mit dem Schlauche, das andere mit einem beliebigen Saugapparate verbinden und diesen solange in Tätigkeit

1) Für genauere Berechnungen sind jedoch die Angaben von Wohl, B. 37. 429 zu beachten.

erhalten, bis die Röhre sicher mit dem Gase gefüllt ist. In den meisten Fällen benützt man jedoch eine Anordnung folgender Art (Fig. 26):

In den vom Saugrohre A kommenden Schlauch a wird kurz vor seiner Verbindung mit dem Auffangapparate B, welcher an dieser Stelle durch Glas- oder Quetschhahn (b) absperrbar und mit Quecksilber oder Wasser gefüllt sein muß, ein T-Rohr c eingeschaltet und an dessen einem Schenkel unter Einfügung eines Quetschhahnes d eine Kautschukpumpe C befestigt. Man

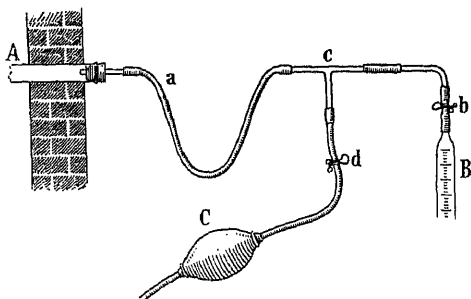



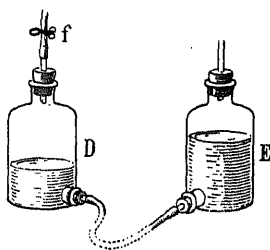
Fig. 26.

öffnet zunächst d und komprimiert C mit der Hand je nach der Länge von a 20—30mal, um alle Luft aus der Leitung durch d C zu entfernen. Sodann wird d geschlossen, b geöffnet und gleichzeitig das Gas in dieses Gefäß dadurch hinübergesaugt, daß man die Flüssigkeit aus B ablaufen läßt. Dies kann geschehen 1) mittelst eines am unteren Ende von B angebrachten Hahnes, oder 2) durch Tiefstellen eines zweiten, mit B beweglich kommunizierenden Gefäßes, in welches dann die Flüssigkeit übertritt. (Beispiel ad 1) Bunte-Bürette, ad 2) Hempel-Bürette, Orsat-Apparat.)

Verwendet man als Auffangapparat eine geräumige Flasche D (Fig. 27), welche mit einer ebensolchen E kommuniziert, so kann man D nach obigem Verfahren

in Zwischenräumen sukzessive füllen und erhält so eine größere Durchschnittsprobe, von welcher durch Öffnen von f und Heben von E leicht ein entsprechendes Volumen in einen beliebigen Versuchsapparat überzuführen ist.

Fig. 27.

Wo Gase unter starkem Druck ihrem Entstehungsorte entströmen, fällt natürlich die Saugpumpe weg.

Proben von Luft in Wohnräumen, Bergwerken usw. lassen sich auch einfach dadurch entnehmen, daß man mit Wasser ganz gefüllte Gefäße in den betr. Räumen entleert und sofort wieder verschließt.

Gasproben sollen immer möglichst rasch nach ihrer Entnahme untersucht werden. Ist ein Transport oder eine längere Aufbewahrung unvermeidlich, so muß einerseits für absolut dichten Verschluß des Sammelgefäßes (Glas oder Metall [Zinkblech], nicht aber Kautschuk) gesorgt und andererseits die etwa anzuwendende Sperrflüssigkeit so gewählt werden, daß eine Veränderung des Gases durch Absorption oder chemische Einwirkung ausgeschlossen erscheint.

Messung der Gase.

Das Volumen eines Gases wirkt direkt oder indirekt gemessen.

Die direkte Messung erfolgt bei kleineren Mengen (bis zu 100 ccm) in Glasröhren (Gasbüretten), welche in $\frac{1}{10}$ oder $\frac{2}{10}$ ccm eingeteilt sind, bei größeren Volumen mittelst geaichter Gasuhren.

Indirekt wird das Volumen eines Gases ermittelt durch Messung des Wassers, welches beim Ansaugen des Gases aus einem Aspirator ausläuft, oder durch maßanalytische Bestimmung.

Da das Volumen eines Gases abhängt von der Temperatur, dem Drucke, unter dem es sich befindet, und von seinem Feuchtigkeitsgehalte, müssen alle Messungen, welche aufeinander bezogen werden sollen, entweder unter gleichen äußeren Bedingungen ausgeführt oder durch Rechnung auf solche reduziert werden.

In der Regel vermeidet man die Rechnung: Man bringt nämlich das Gas vor jeder Messung, wenn irgend möglich, unter Atmosphärendruck und sättigt es mit Wasserdampf. Letztere Bedingung ist ohnehin erfüllt, wenn Wasser oder wässerige Lösungen als Sperrflüssigkeiten dienen; wo Quecksilber benützt wird, führt man zum gleichen Zwecke einige Tropfen Wasser in die Meßröhre ein. Änderungen des Atmosphärendrucks und der Temperatur[1]) während der Dauer einer Analyse sind aber bei der raschen Ausführbarkeit der meisten Gasanalysen nicht zu befürchten. Da man ferner zumeist gerade 100 ccm Gas zur Analyse verwendet, ergibt die Messung der einzelnen Bestandteile unter Einhaltung obiger Bedingungen direkt die Prozentzahlen.

Müssen aber aus irgend einem Grunde die Messungen einer Analyse unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen werden, so sind Barometer und Thermometer abzulesen; zur Umrechnung benützt man dann die Formel:

$$V_0 = \frac{V\ (B - f)}{(1 + 0{,}003665\ t) \cdot 760}$$

in welcher V_0 das Volumen des Gases bei 0^0 und 760 mm (im Normalzustande), V dagegen jenes bei t^0 und B mm, f die Tension des Wasserdampfes[2]) (Millimeter Quecksilbersäule) für t^0 und endlich die Zahl 0,003665 den Ausdehnungskoeffizienten der Gase bedeutet.

---

1) Temperaturschwankungen kann man auch dadurch möglichst vorbeugen, daß man die Meßröhren mit einem Wasser- oder Luftmantel umgibt.

2) S. die Tabelle im Anhange.

Solche Reduktionen sind unvermeidlich bei allen gasometrischen Analysen fester oder flüssiger Körper, ferner bei Gasanalysen, bei welchen einzelne Bestandteile durch direkte Messung, andere gewichts- oder maßanalytisch bestimmt werden.[1])

Maßflüssigkeiten für gasanalytische Zwecke bereitet man am besten so, daß 1 ccm derselben genau 1 ccm des zu bestimmenden Gases im Normalzustande entspricht.

Die Beziehungen zwischen Volumen und Gewicht der bei Analysen häufiger vorkommenden Gase ergeben sich aus der Tabelle im Anhang.

---

1) Apparate zur Reduktion der Gasvolumina unter Wegfall von Temperatur- u. Barometer-Beobachtung: Winkler, B. **18.** 2533. — Lunge, Ztg. **12.** 821. — Gasanalytische Apparate mit Kompensationsvorrichtungen behufs Ersparung von Druck- und T[illegible]: Pettersson, Z. **25.** 479 — Hempel, B. **20.** [illegible]olumeter, B. **23.** 440 u. Z. ang. **1892.** 677. — Gantter, Z. **32.** 553.

I. Teil.

METALLE.

(Kationen.)

Alle Metalle in Form von Kationen (s. S. 5) lassen sich auf Grund ihres Verhaltens zu den drei Reagentien: Kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff in 5 Gruppen einteilen. Es geben nämlich

die Metalle der ersten Gruppe mit keinem dieser Reagentien einen Niederschlag,

die Metalle der zweiten Gruppe eine Fällung mit kohlensaurem Ammoniak, nicht aber mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff,

die Metalle der dritten Gruppe einen Niederschlag auch mit Schwefelammonium, aber nicht mit Schwefelwasserstoff, wenigstens nicht bei Gegenwart von starken Mineralsäuren, wie Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure.

die Metalle der vierten Gruppe auch in letzterem Falle einen Niederschlag, der aber in Schwefelammonium unlöslich ist, endlich

die Metalle der fünften Gruppe mit Schwefelwasserstoff eine in Schwefelalkali lösliche Fällung.

Im folgenden sind bei jeder Gruppe die zugehörigen Metalle in der Überschrift aufgeführt; seltenere Metalle sind dabei in Klammer gesetzt und nur die wichtigeren derselben werden (in kleinem Drucke) besprochen.

Erste Gruppe.

(Alkalien.)

KALIUM, NATRIUM, AMMONIUM, [RUBIDIUM, CAESIUM, LITHIUM].

Kalium, K.

(At. G. 39,15.)

Silberweißes Metall (sp. Gew. 0,87) (Schmelzpunkt 62,5°).

(K_2O = Kali.)

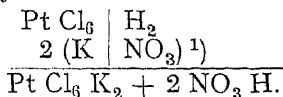
Reaktionen

auf trockenem Wege:

Flammenreaktion: violett; bei Gegenwart von Natrium durch Kobaltglas zu beobachten (rotviolett); bei Gegenwart von Lithium durch den dicken Teil eines Prismas, welches mit Indigo-(Sulfat-)Lösung gefüllt ist;

auf nassem Wege (Versuchslösung $K\,NO_3$ od. KCl):

Platinchloridchlorwasserstoffsäure ($Pt\,Cl_6\,H_2$), gewöhnlich kurzweg „**Platinchlorid**" genannt, erzeugt in nicht zu verdünnten sauren oder neutralen Lösungen gelben krystallinischen Niederschlag von Platinchloridchlorkalium, in Wasser schwer löslich (1 : 89), in Äthyl- und Methyl-Alkohol nicht löslich:

$$\begin{array}{r|l} Pt\,Cl_6 & H_2 \\ 2\,(K & NO_3)^{1)} \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Pt\,Cl_6\,K_2 + 2\,NO_3\,H.} \end{array}$$

Das Platinchloridchlorkalium bildet namentlich bei langsamer Abscheidung sehr charakteristische (tesserale) Oktaëder und Hexaëder, welche unter dem Mikroskope sehr leicht erkennbar sind.[2]

Beim Glühen des Niederschlages entweicht Chlor und verbleibt Platin mit Chlorkalium: $Pt \mid Cl_4 \mid 2\,Cl\,K$.

Weinsäure ($C_4\,H_6\,O_6$): in nicht zu verdünnten Lösungen (nach längerem Stehen, rascher beim Schütteln oder beim Reiben der Wand mit einem Glasstabe: übersättigte Lösung!) weißer, krystallinischer

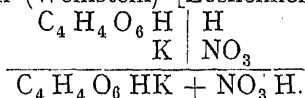
---

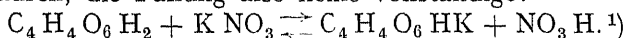
1) Als Beispiel möge salpetersaures Kalium genommen werden. Die zur Einwirkung kommenden Reagentien stehen in Horizontalreihen, die durch ihre Wechselwirkung entstehenden neuen Produkte sind bei dieser Schreibweise im allgemeinen durch Vertikalstrich abgegrenzt.

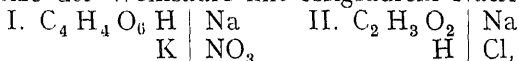
2) Spezialwerke für mikroskopische Analyse: K. Haushofer, Mikroskop. Reaktionen. Braunschweig 1885. — Behrens, Tabellen z. mikrochem. Analyse. 4. Aufl. Hamburg 1908.

Niederschlag (rhombische Prismen) von saurem weinsaurem Kalium (Weinstein) [Löslichkeit 1 : 200]:

$$\begin{array}{r|l} C_4H_4O_6H & H \\ K & NO_3 \\ \hline \end{array}$$

$$C_4H_4O_6HK + NO_3H.$$

Der Niederschlag ist löslich in stark dissoziierten Säuren, die Fällung also keine vollständige:

$$C_4H_4O_6H_2 + KNO_3 \rightleftarrows C_4H_4O_6HK + NO_3H.$$ [1]

Der Niederschlag entsteht deshalb sicherer bei Anwendung von saurem weinsaurem Natrium (I); ursprünglich saure Lösungen vermischt man v o r dem Zusatze der Weinsäure mit essigsaurem Natrium (II):

$$\text{I.}\ \begin{array}{r|l} C_4H_4O_6H & Na \\ K & NO_3 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{r|l} C_2H_3O_2 & Na \\ H & Cl, \end{array}$$

im letzteren Falle wird die „starke" ($H^{\bullet}$-reiche) Salzsäure durch die „schwache" ($H^{\bullet}$-arme) Essigsäure ersetzt; vergl. S. 10.

Er ist löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien [2] (Bildung von l e i c h t löslichem, n e u t r a l e m Alkalisalz), unlöslich in Alkohol. Beim Glühen des Niederschlages verbleibt ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kalium.

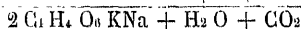
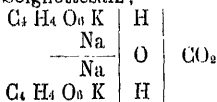
Kieselfluorwasserstoffsäure (SiF_6H_2) in großem Überschuß zugesetzt, erzeugt irisierenden amorphen Niederschlag von Kieselfluorkalium, SiF_6K_2, in Wasser und in verdünnten Säuren schwer, in Alkohol unlöslich. Beim Glühen des Niederschlages entweicht Fluorsilicium und verbleibt Fluorkalium: $SiF_4 \mid 2FK$.

---

1) S. S. 4.

2) Saures weinsaures Kalium liefert mit kohlensaurem Natrium in Wasser lösliches Seignettesalz;

$$\begin{array}{r|c|c} C_4H_4O_6K & H & \\ Na & & \\ \hline Na & O & CO_2 \\ C_4H_4O_6K & H & \\ \hline \end{array}$$

$$2\,C_4H_4O_6KNa + H_2O + CO_2$$

Überchlorsäure (ClO_4H): weißer, krystallinischer Niederschlag: ClO_4K, löslich in viel Wasser, schwer löslich in Alkalien, Säuren und Alkohol. Beim starken Glühen zersetzt sich das Salz in Chlorkalium und Sauerstoff: $ClK + O_4$.[1])

Natriumkobaltinitrit ($Co(NO_2)_6Na_3$)[2]): gelber, pulvriger Niederschlag ($Co(NO_2)_6K_3$), löslich in 1120 Tl. Wasser, wenig löslich in Essigsäure, leicht löslich in starken Säuren. Ammonsalze verhalten sich ähnlich, dürfen also nicht zugegen sein.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Kaliumplatinchlorid ($PtCl_6K_2$), schwefelsaures Kalium (SO_4K_2), Chlorkalium (ClK), überchlorsaures Kalium (ClO_4K).

Kaliumplatinchlorid ($PtCl_6K_2$). Man setzt zur wäßrigen oder sauren Lösung des Kaliumsalzes eine wäßrige (1: 10) Platinchloridlösung im Überschuß und dampft ein. Den Rückstand verrührt man mit absolutem oder 95%igem Alkohol, der sich hiebei, wenn genügend Platinchlorid zugesetzt ist, intensiv gelb färben wird, und dekantiert zwei- bis dreimal. Dann bringt man den Niederschlag auf ein vorher bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht mit Alkohol nach, bis dieser farblos abläuft. Der Niederschlag wird mit dem Filter bei 120° getrocknet und

---

1) Anwendung von thioschwefelsaurem Wismutoxyd Natron als Reagens: Z. **23.** 60. — **36.** 512. — Phosphorwolframsäure: Ztg. **24.** R. 48. — Pikrinsr. Natrium: Z. **40.** 377.

2) Darst.: (30 g kryst. Kobaltnitrat in 60 ccm H_2O) + (50 g Natriumnitrit in 100 ccm H_2O) + 10 ccm Eisessig (Entwicklung von NO! s. bei Co (Reaktion m. NO_2K); innerhalb 12 bis 24 Stunden scheidet sich meist etwas gelber Niederschlag (Verunreinigung) ab. Die filtrierte Lösung wird zum Gebrauche noch etwas verdünnt (Erdmann, Anorg. Ch. 4. Aufl. 1906. 643); ihre Haltbarkeit ist eine beschränkte.

gewogen. Sein Gewicht, multipliziert mit 0,1612 $\left(= \frac{K_2}{Pt\,Cl_6\,K_2}\right)$ ergäbe die theoretische Menge Kalium. Die Vertreter der Kaliindustrie[1]) benützen als empirische Faktoren für die Berechnung von $K\,Cl$ 0,3056, für $K_2\,SO_4$ 0,357, für $K_2\,O$ 0,1928 und folglich für K 0,1604.

Die Fällung wird nicht beeinträchtigt durch Anwesenheit der Chloride von Natrium, Magnesium oder Calcium. An Säuren dürfen alle in Alkohol löslichen vorhanden sein mit Ausnahme der Schwefelsäure. Diese wird, falls sie vorhanden ist, mit Chlorbarium weggenommen, das Filtrat mit Platinchlorid versetzt, zum Syrup verdampft und dieser mit Methylalkohol behandelt, in welchen Bariumplatinchlorid löslich ist.[2]) Bei Gegenwart von Phosphorsäure und Borsäure setzt man zur konzentrierten Lösung Salzsäure und starken Alkohol, läßt 24 Stunden stehen und filtriert dann.

Schwefelsaures Kalium ($SO_4\,K_2$). Kaliumsalze mit leicht flüchtigen Säuren versetzt man (bei Abwesenheit anderer nicht flüchtiger Substanzen) mit Schwefelsäure in mäßigem Überschusse und dampft ein. Sodann verjagt man den Überschuß der Schwefelsäure auf einem allmählich zu erhitzenden Sandbade und glüht schließlich unter Zusatz von etwas festem, kohlensaurem Ammoniak.

Chlorkalium (Cl K). Ist in einer Lösung Kalium an Chlor gebunden, so braucht man (bei Abwesenheit anderer nicht flüchtiger Substanzen) nur abzudampfen und bei 130° zu trocknen.[3]) Der Rückstand ist wägbares Chlorkalium.

Kalisalze organischer Säuren werden durch schwaches Glühen in ein Gemenge

1) Beschluß vom 9. Aug. 1892. — Zur Kontrolle kann der Platingehalt des Niederschlages elektrolytisch bestimmt werden. (Siehe bei Platin.) — Abscheidung des metallischen Platins mittelst Formaldehyd, Magnesium etc.: Atterberg, Ztg. **22.** 522. 538. — Regel, Ztg. **30.** 684.

2) Rohland, Z. anorg. **15.** 415. — Direkte Bestimmung bei Gegenwart von Sulfaten: Neubauer, Z. **39.** 481.

3) Bei starkem Glühen verflüchtigt sich Chlorkalium.

von Kohle und kohlensaurem Kalium verwandelt; die Kohle wird mit Wasser vollständig ausgewaschen, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und eingedampft, der Rückstand (Cl K) bei 130⁰ getrocknet, nötigenfalls ganz *schwach* geglüht und gewogen.

Behufs der *Trennung des Kaliums von anderen Metallen* kann man dasselbe als überchlorsaures Kalium abscheiden und dieses wägen.

Überchlorsaures Kalium ($Cl\,O_4\,K$)[1]: Zur neutralen Lösung des schwefelsäurefreien Kaliumsalzes wird eine wässerige Lösung von Überchlorsäuce gesetzt, abgedampft bis keine Dämpfe von Überchlorsäure mehr entweichen, der Rückstand auf gewogenem Papier- oder besser Gooch-Filter gesammelt, mit 96% Weingeist, dem 0,2% Überchlorsäure beigemischt wurden, gewaschen, bei 130⁰ getrocknet und gewogen.[2]

Beispiele von Kalium-Verbindungen.

Sylvin ($Cl\,K$), Salpeter ($NO_3\,K$), Schwefelsaures Kalium ($SO_4\,K_2$), Chlorsaures Kalium ($Cl\,O_3\,K$), Pottasche ($CO_3\,K_2$), Weinstein ($C_4\,H_4\,O_6\,HK$), Kainit ($Cl\,K, SO_4\,Mg.\ 3\,H_2\,O$) u. a.

In der Natur finden sich außerdem: Kaliglimmer, Kalifeldspat, Leucit usw.

Natrium. Na.

(At. Gew. 23,05.)

Silberweißes Metall (sp. G. 0,97) (Schmp. 97⁰).

($Na_2\,O$ = Natron.)

Reaktionen

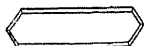
auf trockenem Wege:

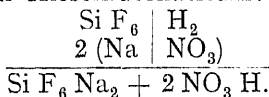
Flammenreaktion: intensiv gelb, wird durch Indigolösung oder blaues Kobaltglas absorbiert;

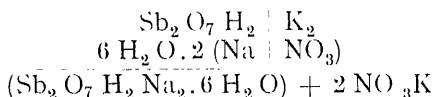
1) Kraut, Z. **14.** 152. — Caspari, Z. ang. **1893.** 68. — Kreider, Z. anorg. **9.** 342. — Precht, Z. ang. **16.** 589.

2) Abscheidungsform Kieselfluorkalium und maßanalytische Bestimmung des letzteren: s. Alkalimetrie. — Kaliumkobaltnitrit: van Leent, Z. **40.** 569. — Haliburton Adie u. Barlow Wood, J. soc. **77.** 1076.

auf nassem Wege (Versuchslösung Na Cl od. Na NO_3):

Platinchlorid bildet mit Cl Na ein in Wasser, absolutem Alkohol, sowie einer Mischung von Alkohol und Äther lösliches Doppelsalz $Pt\,Cl_6\,Na_2 . 6\,H_2\,O$, bei langsamer Ausscheidung trikline Säulen (Tafeln) von folgender Form:

Kieselfluorwasserstoff erzeugt einen nicht irisierenden krystallinischen Niederschlag (hexagonale Prismen oder Tafeln) von Kieselfluornatrium:

$$\begin{array}{r|l} Si\,F_6 & H_2 \\ 2\,(Na & NO_3) \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Si\,F_6\,Na_2 + 2\,NO_3\,H.} \end{array}$$

Pyroantimonsaures Kalium ($Sb_2\,O_7\,H_2\,K_2$) gibt in konzentrierter, neutraler oder schwach alkalischer[1]) Lösung einen weißen krystallinischen Niederschlag (bei langsamer Krystallisation quadratische Oktaëder) von pyroantimonsaurem Natrium:

$$\begin{array}{r|l} Sb_2\,O_7\,H_2 & K_2 \\ 6\,H_2\,O . 2\,(Na & NO_3) \\ \hline \multicolumn{2}{c}{(Sb_2\,O_7\,H_2\,Na_2 . 6\,H_2\,O) + 2\,NO_3K} \end{array}$$

In verdünnter Lösung entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Bei dieser Reaktion darf außer Natrium nur Kalium zugegen sein, da die pyroantimonsauren Salze der übrigen Metalle ebenfalls ziemlich schwer löslich sind.[2])

Weinsäure, Überchlorsäure fällen Natriumsalze nicht.

1) Bei Gegenwart von wenig freier Säure entsteht ein flockiger Niederschlag (Antimonsäure); viel Salzsäure erzeugt lösliches Antimonchlorid.

2) S. Heffter. P. Ann. **86.** 418. — Nachweis von Natrium mittelst Kaliumplatincyanür s. Wilm, B. **19.** 954.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Chlornatrium (Cl Na), kohlensaures Natrium ($CO_3 Na_2$), schwefelsaures Natrium ($SO_4 Na_2$).

Chlornatrium (Cl Na). Liegt eine wässerige Lösung von Chlornatrium vor, so dampft man ein, glüht den Rückstand schwach[1]) und wägt. Eine Lösung von Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat oder Natriumsalzen mit leichtflüchtigen organischen Säuren verdampft man nach Zusatz von Salzsäure und verfährt wie oben.

Schwefelsaures Natrium ($SO_4 Na_2$). Wie bei schwefelsaurem Kalium (s. S. 53).

Kohlensaures Natrium ($CO_3 Na_2$). Hat man kohlensaures oder doppeltkohlensaures Natrium in wässeriger Lösung, so dampft man ein, glüht schwach und wägt.

Organische Natriumsalze verwandelt man durch vorsichtiges Erhitzen in ein Gemenge von kohlensaurem Natrium und Kohle; die Kohle wird mit Wasser vollständig ausgewaschen, die Lösung unter Zusatz von Ammoniumcarbonat[2]) verdampft, der Rückstand schwach geglüht und gewogen,[3]) oder noch besser, man verwandelt das Carbonat in Cl Na (s. oben).

Trennungen.

Natrium und Kalium. 1) Wenn die Metalle als Chloride vorliegen, verdampft man die Lösung, wägt den bei 130° getrockneten Rückstand, löst ihn dann in Wasser und setzt Platinchlorid in solchem Überschuß zu, daß auch sämtliches Natrium in das Platindoppelsalz verwandelt wird. Dann verdampft man zum Syrup und bringt das Kaliumplatinchlorid nach S. 52 in wägbare Form. Berechnet man aus dem Gewichte des

---

1) Cl Na ist weniger flüchtig als Cl K.

2) Behufs Zersetzung des etwa gebildeten Natriumhydroxyds.

3) Abscheidung als Kieselfluornatrium und maßanalytische Bestimmung des letzteren: s. Alkalimetrie.

Niederschlages die Menge des Chlorkaliums und zieht es von dem Gesamtgewichte der Chloride ab, so erhält man die Menge des Chlornatriums.

Sind Salze mit anderen flüchtigen Säuren vorhanden, so führt man sie zuerst durch wiederholtes vorsichtiges Erhitzen mit Salmiak in Chloride über.

2) Indirekte Bestimmung. Wenn beide Metalle als Chloride oder beide als Sulfate vorhanden sind, kann man die indirekte Bestimmungsmethode anwenden: Man wägt zuerst die Summe der Chloride bezw. Sulfate und bestimmt dann den Gehalt derselben an Cl oder SO_4 nach später zu beschreibenden Methoden, durch Fällung als Cl Ag oder SO_4 Ba. Hieraus wird berechnet, wieviel Salz (A) man hätte erhalten müssen, wenn die Gesamtmenge des Säureradikals an Kalium (das Metall mit dem größeren Atomgewichte!) gebunden wäre. Die Differenz zwischen A und dem tatsächlich gefundenen Gewichte B des Gemenges verhält sich dann zur Menge x des vorhandenen Natriumsalzes wie die Differenz der Atomgewichte von Kalium und Natrium zum Molekulargewichte des Cl Na oder zum Äquiv.-Gewichte des $SO_4 Na_2$. Für die Chloride ergibt sich z. B. die Proportion:

$$(A - B) : x = 16{,}1 : 58{,}5.$$

Die Menge des Chlorkaliums wäre (B — x).[1]

1) Bei allen indirekten Analysen werden die Resultate durch die (meist unvermeidlichen) Versuchsfehler sehr stark beeinflußt. So wird z. B. in obigem Falle ein bei der Ermittlung von A gemachter Fehler mit dem Faktor $\frac{58{,}5}{16{,}1} = 3{,}63$ multipliziert, bei den Sulfaten beträgt dieser Faktor schon 4,4 usw. Man erhält deshalb nur dann brauchbare Werte, wenn die Gemengteile in ungefähr gleicher Menge vorhanden sind. S. hierüber Z. **15.** 37 und Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analyt. Chemie. — Über die Bestimmung geringer Mengen Chlornatrium neben viel Chlorkalium s. Röttger und Precht, B. **18.** 2076. — Laube, Rep. **6.** 129.

Beispiele von Natrium-Verbindungen.

Kochsalz (Cl Na), Chilesalpeter (NO_3 Na), Glaubersalz ($SO_4 Na_2 \cdot 10 H_2O$), Soda ($CO_3 Na_2 \cdot 10 H_2O$), Borax ($B_4 O_7 Na_2 \cdot 10 H_2O$), thioschwefelsaures Natrium ($S_2 O_3 Na_2 \cdot 5 H_2O$), Natriumwasserglas.

In der Natur finden sich außerdem:

Kryolith ($Na_3 F_6 Al$), Nephelin, Sodalith, Albit etc.

Rubidium. Rb. (At. G. 85,5.) — **Caesium. Cs.** (At. G. 132,9.)

Diese Metalle begleiten immer in geringer Menge die Alkalimetalle. Ihre Chlorplatinverbindungen sind schwerer löslich in Wasser als die des Kaliums. Die Rubidiumsalze färben die Flamme violett, die Caesiumsalze blauviolett. Sie werden qualitativ durch das Spektroskop nachgewiesen und quantitativ in Form der Chlorplatindoppelsalze bestimmt.

Lithium. Li.
(At. G. 7,03.)

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Flammenreaktion: karminrot, wird durch die Natriumreaktion verdeckt; auch durch eine dicke Schichte des Indigoprismas ist sie nicht zu sehen (Unterschied von Kalium).

auf nassem Wege:

Platinchlorid bildet mit Li Cl eine in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Doppelverbindung.

Kohlensaures Natrium fällt aus konzentrierter Lösung in der Kälte weißes, schwer lösliches kohlensaures Lithium ($CO_3 Li_2$).

Phosphorsaures Natrium: beim Kochen weißer, krystallinischer Niederschlag ($PO_4 Li_3 \cdot H_2O$).

Chlorlithium ist in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Äther löslich. (Unterschied von Cl K und Cl Na.)

Gewichtsanalytische Bestimmung: Z. **36**. 513.

Ammonium. (NH_4.)

Das Radikal NH_4 verhält sich Säureradikalen gegenüber ganz wie Kalium oder Natrium (Cl [NH_4], NO_3 [NH_4]), usw. Charakteristisch für die Analogie zwischen den Metallen und dem Radikal Ammonium ist auch die Existenz eines Ammoniumamalgams; in der

wäßrigen Lösung des freien Ammoniaks ist ferner ein gewisser Prozentsatz von NH_4OH, entsprechend dem KOH, anzunehmen, freilich mit erheblich geringerer Ionisation. (Vergl. S. 10.)

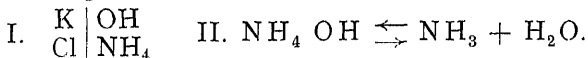
Reaktionen

auf trockenem Wege:

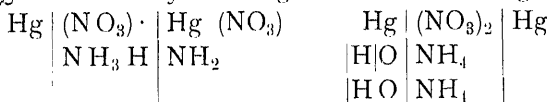
Die Ammonsalze mit flüchtigen Säuren verflüchtigen sich bei höherer Temperatur vollständig; borsaures und phosphorsaures Ammonium hinterlassen dabei die betreffenden Säuren;

auf nassem Wege (Versuchslösung NH_4Cl):

Alkalilaugen (KOH, $NaOH$) machen aus Ammonsalzen NH_3 frei:

$$\text{I.}\ \begin{array}{r|l} K & OH \\ Cl & NH_4 \end{array} \qquad \text{II.}\ NH_4OH \leftrightarrows NH_3 + H_2O.$$

Das beim Erhitzen entweichende Ammoniak ist kenntlich am Geruche und an der alkalischen Reaktion[1]); es bildet beim Zusammentreffen mit einem Glasstabe, der mit Salzsäure oder Essigsäure befeuchtet ist, weiße Nebel (Ammonsalze); ein mit Kupfervitriollösung getränktes Filtrierpapier wird intensiv blau, ein mit Quecksilberoxydulsatz getränktes schwarz gefärbt:

$$\begin{array}{r|l|l} Hg & (NO_3)\cdot & Hg\ (NO_3) \\ & NH_3\,H & NH_2 \\ & & \end{array} \qquad \begin{array}{r|l|l} Hg & (NO_3)_2 & Hg \\ H|O & NH_4 & \\ H\ O & NH_4 & \end{array}$$

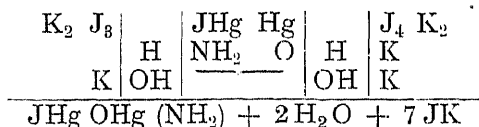
$$2\,Hg + (NO_3)\ HgOHg\ (NH_2) + 3\,NO_3\,NH_4 + H_2O$$

Nesslers Reagens[2]) gibt selbst mit Spuren von freiem Ammoniak einen braunen, bezw. roten Nieder

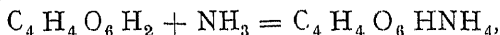
---

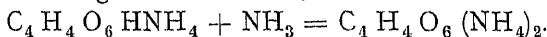
1) Man beobachte das Verhalten des durch NH_3 gefärbten Reagenspapiers beim Liegen an der Luft!

2) d. i. eine mit Alkalilauge versetzte Lösung von Kaliumquecksilberjodid HgJ_4K_2: $10^g\ HgJ_2 + 5^g\ JK + 20^g\ NaOH + 100^g\ H_2O$. Man verreibt das Quecksilberjodid mit einem kleinen Teile des Wassers, spült es in eine Flasche und gibt das Jodkalium hinzu.

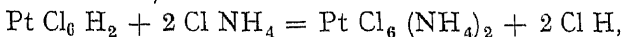
schlag, der in überschüssigem Ammonsalz leicht löslich ist:

$$\begin{array}{r|c|c|c|l} K_2\ J_3 & & JHg\ Hg & & J_4\ K_2 \\ & H & NH_2\ \ O & H & K \\ K & OH & & OH & K \\ \hline \end{array}$$
$$JHg\,OHg\,(NH_2) + 2\,H_2O + 7\,JK$$

Weinsäure, im Überschusse zu freiem Ammoniak gesetzt, fällt schwer lösliches saures Salz:

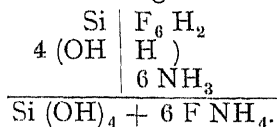
$$C_4\,H_4\,O_6\,H_2 + NH_3 = C_4\,H_4\,O_6\,HNH_4,$$

welches sich in überschüssigem Ammoniak leicht löst unter Bildung von neutralem, weinsaurem Ammoniak:

$$C_4\,H_4\,O_6\,HNH_4 + NH_3 = C_4\,H_4\,O_6\,(NH_4)_2.$$

Ammonsalze geben nur in ganz konzentrierter Lösung mit Weinsäure einen Niederschlag. — Beim Glühen des sauren weinsauren Ammoniaks verbleibt eine nicht alkalisch reagierende Kohle.

Platinchlorid fällt gelben, krystallinischen Niederschlag (Oktaëder) von Platinchloridchlorammonium (Platinsalmiak)

$$Pt\,Cl_6\,H_2 + 2\,Cl\,NH_4 = Pt\,Cl_6\,(NH_4)_2 + 2\,Cl\,H,$$

dessen Löslichkeitsverhältnisse ähnlich sind jenen des Platinchloridchlorkaliums. Beim Glühen des Niederschlages bleibt reines Platin: $Pt\,|\,Cl_4\,|\,2\,Cl\,NH_4$.

Kieselfluorwasserstoffsäure in Ammonsalzlösungen kein Niederschlag; mit freiem Ammoniak Ausscheidung von Kieselsäure:

$$\begin{array}{r|l} Si & F_6\,H_2 \\ 4\,(OH & H\ ) \\ & 6\,NH_3 \\ \hline \end{array}$$
$$Si\,(OH)_4 + 6\,F\,NH_4.$$

Das Ätznatron wird in dem Reste des Wassers gelöst und die erkaltete Lauge mit dem Übrigen vermengt. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird im Dunkeln aufbewahrt. (Winkler, Ztg. **23.** 541.)

Gewichtsanalytische Bestimmung.[1])

Wägungsformen:

Platinchloridchlorammonium Pt Cl_6 $(NH_4)_2$, Chlorammonium (Cl NH_4).

Platinchloridchlorammonium (Pt Cl_6 $(NH_4)_2$). Die Bestimmung ist auszuführen wie die entsprechende Kaliumbestimmung. Zur Kontrolle kann man den Niederschlag glühen [2]) und das verbleibende Platin wägen.

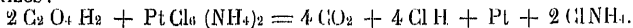
Ist aus irgend einem Grunde die direkte Bestimmung des Ammoniaks mittelst Platinchlorid nicht durchführbar, so kann man dasselbe nach Zusatz von Alkalilauge abdestillieren, in Salzsäure auffangen und dann obige Methode anwenden. Einfacher ist aber in diesem Falle die maßanalytische Bestimmung. (S. Alkalimetrie.) [3])

Bei Substanzen, welche neben Ammonsalzen noch Stickstoff in solcher Form enthalten, daß er beim Erhitzen mit Kalilauge in Ammoniak übergehen kann, verwendet man statt jener gebrannte Magnesia oder es wird das Ammoniak aus den Ammonsalzen durch Kalkmilch in der Kälte ausgetrieben. [4])

---

1) Gasometrische Bestimmung mittelst des „Azotometers" s. Knop, C.-Bl. (2) **5.** 244. — Z. **9.** 225, — **14.** 247. — Dietrich, Z. **5.** 36. — Wagner, Z. **13.** 383. — **15.** 250.

2) Dies muß vorsichtig geschehen, weil sonst von den entweichenden Dämpfen Platinsalmiak mitgerissen wird. Ist die Quantität des Salzes bedeutend, so glüht man zuerst das Salz für sich, gibt dann einige Krystalle von reiner Oxalsäure hinzu und glüht wieder. Die Oxalsäure erleichtert die vollständige Zersetzung des Salzes:

$$2\,C_2O_4H_2 + Pt\,Cl_6\,(NH_4)_2 = 4\,CO_2 + 4\,Cl\,H + Pt + 2\,Cl\,NH_4.$$

Die Menge des Ammoniums berechnet sich aus der Menge des erhaltenen Platins a nach der Proportion:

$$Pt : 2\,NH_4$$
$$194{,}8 : 36{,}08 = a : x$$

3) S. hiezu Stolba, Ztg. **17.** R. 111. — Reinitzer, Z. ang. **1894.** 573.

4) S. hiezu Schloesing, Ann. **80.** 359. — C. r. **103.** 227.

Chlorammonium ($ClNH_4$). Eine Auflösung dieses Salzes oder eine Flüssigkeit, welche freies Ammoniak enthält, wird nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure bei möglichst niedriger Temperatur abgedampft, der Rückstand bei 100° getrocknet (nicht länger als nötig!) und gewogen. [Die ursprüngliche Lösung soll in beiden Fällen nicht zu verdünnt sein, da Spuren von Chlorammonium mit den Wasserdämpfen weggehen, $Cl\,NH_4 \rightleftarrows Cl\,H + NH_3$; dieser Zerfall wird durch den vorgeschriebenen Zusatz von Cl H verkleinert.]

Trennungen.

Ammonium und Natrium. Wie Kalium von Natrium durch Platinchlorid (s. S. 56).

Ammonium und Kalium. Man fällt beide mit Platinchlorid und wägt das bei 120° getrocknete Gemenge der Platindoppelsalze. Aus einer zweiten Portion wird durch Kochen mit Alkalilauge das Ammoniak frei gemacht, abdestilliert und im Destillate maßanalytisch bestimmt; s. unter Alkalimetrie.

Ammonium, Natrium und Kalium. I. Qualitativer Nachweis.[1] Man prüft zunächst eine Probe der Substanz durch Erhitzen mit Alkalilauge auf Ammoniak. Bei Abwesenheit desselben kann man die neutrale, konzentrierte Lösung direkt einerseits auf Kalium mit Platinchlorid oder Natriumkobaltinitrit, andererseits auf Natrium mit antimonsaurem Kalium prüfen. Ammonverbindungen müssen zuvor durch Eindampfen und Glühen entfernt werden.[2]

---

1) Mit dieser Vorschrift, wie mit den später am Ende der einzelnen Gruppen angeführten, soll dem Anfänger in der Analyse nur ein Fingerzeig gegeben werden, wie man auf Grund der angegebenen Reaktionen einen solchen Nachweis durchführen kann; der Studierende soll aber selbst auch andere Möglichkeiten in Erwägung ziehen, denn im speziellen Falle wird oft eine nach eigenem Ermessen kombinierte Methode besser und schneller zum Ziele führen.

2) Lithium ist bei Abwesenheit von Natrium meist direkt durch die Flammenreaktion zu erkennen; bei Gegenwart von Natrium

II. Quantitative Trennungen. 1) Sind alle drei als Chloride verhanden, so wägt man das trockene Gemenge im Porzellantiegel oder in kleiner Platinschale ab, stellt Tiegel oder Schale auf ein Dreieck, das sich 16 cm über der Mündung des Gasbrenners befindet, und erhitzt mit möglichst kleiner Flamme, bis zum Verschwinden der Salmiakdämpfe und bis zu konstantem Gewichte. Der Gewichtsverlust entspricht der Menge des Chlorammoniums. Im Rückstande werden Natrium und Kalium nach früheren Angaben bestimmt (s. S. 56).

2) Liegen Salze mit verschiedenen Säuren vor, so muß man in einer Portion durch Erhitzen mit Kalilauge das Ammoniak austreiben und im Destillate bestimmen (s. Alkalimetrie), in einer anderen Kalium und Natrium nach einer der oben angegebenen Methoden ermitteln, nachdem vorher das Ammonium durch Erhitzen nach obiger Vorschrift (1) entfernt worden ist.

Beispiele von Ammonium-Verbindungen:

Salmiak ($ClNH_4$), Phosphorsalz (PO_4NaNH_4H . 4 H_2O), Ammoncarbonat [Hirschhornsalz], Ammoniumsulfhydrat ($SHNH_4$), Schwefelammonium ($S[NH_4]_2$) usw.

Zweite Gruppe.

BARIUM, STRONTIUM, CALCIUM, MAGNESIUM.

Die Oxyde der Metalle Barium, Strontium, Calcium und Magnesium heißt man alkalische Erden, da sie in ihren Eigenschaften zwischen den Oxyden der Alkalien und den Oxyden der 3. Gruppe

(oder sonst im Zweifelsfalle) behandelt man die trockenen Chloride mit Alkohol-Äther (gleiche Teile). Chlorlithium löst sich und ist dann in der Flamme erkennbar.

stehen, welch' letztere man früher als „Erden" zu bezeichnen pflegte.

Sämtliche Metalle dieser Gruppe bilden sehr wenig lösliche kohlensaure und phosphorsaure Salze und unterscheiden sich hiedurch von den Alkalien. Dagegen werden sie ebensowenig wie diese durch Schwefelammonium gefällt.

Die Löslichkeit der Oxydhydrate nimmt ab vom Barium (1 : 45 bei 10^0) bis zum Magnesium (1: 55368); eine umgekehrte Reihenfolge findet sich bei den Sulfaten schwefelsaures Magnesium ist leicht löslich, schwefelsaures Barium nahezu unlöslich in Wasser.

Barium. Ba.

(At. G. 137,4.)
Silberweißes Metall (sp. G. annähernd 4,0).
(Ba O = Barit.)

Reaktionen

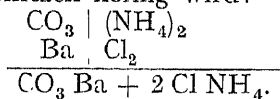
auf trockenem Wege:

Flammenreaktion: gelblich grün;

auf nassem Wege (Versuchslösung $Ba\,Cl_2$):

Ammoniak: anfangs kein Niederschlag; beim Stehenlassen an der Luft bezw. Schütteln entsteht dagegen eine Trübung von kohlensaurem Barium, weil das Ammoniak aus der Luft Kohlensäure anzieht.

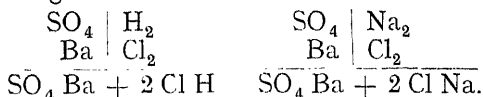
Kohlensaures Ammoniak: weißer, flockiger Niederschlag von kohlensaurem Barium, der beim Stehen, rascher beim Erhitzen körnig wird:

$$\frac{CO_3 \mid (NH_4)_2}{Ba \mid Cl_2} \qquad CO_3\,Ba + 2\,Cl\,NH_4.$$

Der in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure leicht lösliche Niederschlag ist sehr wenig löslich in reinem Wasser, löst sich aber etwas in Chlorammonium und, wie alle Carbonate der alkalischen Erden,

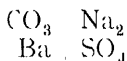
in kohlensäurehaltigem Wasser[1]) unter Bildung von Bicarbonat.

Kohlensaures Barium bleibt bei Rotglut unverändert und geht erst bei sehr hoher Temperatur über in Bariumoxyd: Ba O | CO_2.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze: weißer Niederschlag von schwefelsaurem Barium:

$$\begin{array}{c|l} SO_4 & H_2 \\ Ba & Cl_2 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{SO_4\,Ba + 2\,Cl\,H} \end{array} \qquad \begin{array}{c|l} SO_4 & Na_2 \\ Ba & Cl_2 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{SO_4\,Ba + 2\,Cl\,Na.} \end{array}$$

Der Niederschlag ist nahezu unlöslich in Wasser, entsteht also auch bei äußerst starker Verdünnung.[2]) Fällt man in der Kälte, so ist der Niederschlag fein verteilt und geht durchs Filter. Erhitzt man vor der Fällung, so wird er krystallinisch und kann leicht filtriert werden. Der Niederschlag ist löslich in konzentrieter Schwefelsäure, beim Verdünnen der Lösung fällt er wieder aus; in verdünnter Salz- und Salpetersäure ist er nicht ganz unlöslich.

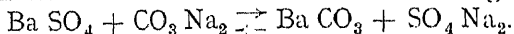
Beim Glühen mit kohlensaurem Natronkali wird das schwefelsaure Barium völlig in Carbonat verwandelt:

$$\begin{array}{ll} CO_3 & Na_2 \\ Ba & SO_4 \end{array}$$

Hiedurch kann man also schwefelsaures Barium in eine in Säuren lösliche Verbindung überführen („aufschließen"); natürlich muß aber vor Zusatz der Säure das gebildete Natriumsulfat durch Wasser vollständig weggewaschen werden (Kontrollproben im Waschwasser!).

1) Da das käufliche als Reagens benützte kohlensaure Ammoniak doppeltkohlensaures Ammoniak enthält, welches bei der Zersetzung mit Chlorbarium freie Kohlensäure liefert, so ist es zweckmäßig, bei der Fällung Ammoniak zuzusetzen und zu kochen.

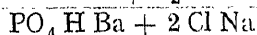
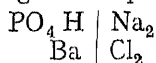
2) S. hiezu R. Fresenius und Hintz, Z. **35.** 170, sowie Küster, Z. anorg. **12.** 261.

Beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium tritt nur teilweise Umsetzung ein:

$$Ba\,SO_4 + CO_3\,Na_2 \rightleftarrows Ba\,CO_3 + SO_4\,Na_2.$$

Eine vollständige Umwandlung wird erreicht, wenn man die überstehende Lösung nach längerem Kochen abgießt, durch Sodalösung ersetzt und dies öfter wiederholt.

Gipslösung ($SO_4\,Ca$) erzeugt in nicht allzusehr verdünnten Bariumsalzlösungen sofort einen Niederschlag von schwefelsaurem Barium. Größere Mengen der Chloride von Strontium, Calcium und den Alkalien verhindern oder verzögern die Fällung.

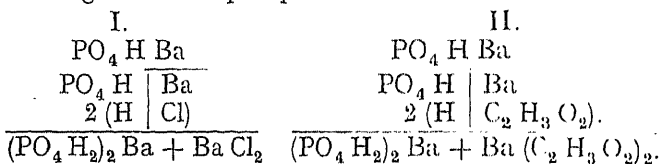
Phosphorsaures Natrium ($PO_4\,H\,Na_2$): weißer, flockiger Niederschlag von Diphosphat[1]):

$$\begin{array}{r|l} PO_4\,H & Na_2 \\ Ba & Cl_2 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{PO_4\,H\,Ba + 2\,Cl\,Na} \end{array}$$

löslich in Salz-, Salpeter- und Essigsäure zunächst unter Bildung von Monophosphat:

I.

$$\begin{array}{r|l} \multicolumn{2}{c}{PO_4\,H\,Ba} \\ PO_4\,H & Ba \\ 2\,(H & Cl) \\ \hline \multicolumn{2}{c}{(PO_4\,H_2)_2\,Ba + Ba\,Cl_2} \end{array}$$

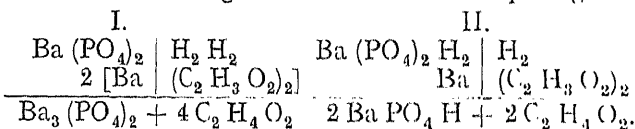
II.

$$\begin{array}{r|l} \multicolumn{2}{c}{PO_4\,H\,Ba} \\ PO_4\,H & Ba \\ 2\,(H & C_2\,H_3\,O_2). \\ \hline \multicolumn{2}{c}{(PO_4\,H_2)_2\,Ba + Ba\,(C_2\,H_3\,O_2)_2.} \end{array}$$

Aus der essigsauren Lösung wird beim Kochen ein Gemenge von Tri- und Di-Phosphat gefällt:

I.

$$\begin{array}{r|l} Ba\,(PO_4)_2 & H_2\,H_2 \\ 2\,[Ba & (C_2\,H_3\,O_2)_2] \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Ba_3\,(PO_4)_2 + 4\,C_2\,H_4\,O_2} \end{array}$$

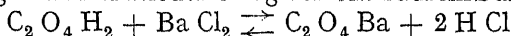
II.

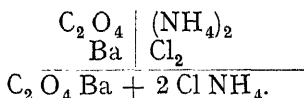
$$\begin{array}{r|l} Ba\,(PO_4)_2\,H_2 & H_2 \\ Ba & (C_2\,H_3\,O_2)_2 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,Ba\,PO_4\,H + 2\,C_2\,H_4\,O_2.} \end{array}$$

Beim Neutralisieren der sauren Lösung durch Ammoniak fällt nur Triphosphat aus.

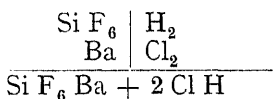
---

1) $Me\,H_2\,PO_4$, $Me_2\,HPO_4$, $Me_3\,PO_4$ = Mono-, Di-, Tri-Phosphat.

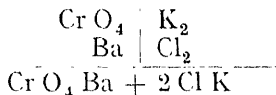
Oxalsäure ($C_2 O_4 H_2$): in nicht allzu verdünnten Lösungen weißer Niederschlag von oxalsaurem Barium:[1])

$$C_2 O_4 H_2 + Ba Cl_2 \rightleftarrows C_2 O_4 Ba + 2 H Cl$$

leicht löslich in überschüssiger Säure; vollständiger ist die Fällung durch o x a l s a u r e s A m m o n i a k:

$$\begin{array}{r|l} C_2 O_4 & (NH_4)_2 \\ Ba & Cl_2 \\ \hline \end{array}$$
$$C_2 O_4 Ba + 2 Cl NH_4.$$

Kieselfluorwasserstoffsäure in mäßig verdünnten Lösungen weißer Niederschlag von Kieselfluorbarium (kleine harte Krystalle, bei langsamer Abscheidung mikroskopische Säulen mit scharfer Zuspitzung):

$$\begin{array}{r|l} Si F_6 & H_2 \\ Ba & Cl_2 \\ \hline \end{array}$$
$$Si F_6 Ba + 2 Cl H$$

schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Der Niederschlag wird durch Zusatz von Alkohol verstärkt, scheidet sich jedoch auch dann erst nach längerem Stehen v o l l s t ä n d i g ab.

Neutrales chromsaures Kalium ($Cr O_4 K_2$); in neutraler Lösung gelber Niederschlag (chromsaures Barium):

$$\begin{array}{r|l} Cr O_4 & K_2 \\ Ba & Cl_2 \\ \hline \end{array}$$
$$Cr O_4 Ba + 2 Cl K$$

sehr wenig löslich in Wasser und in stark verdünnter Essigsäure, löslich in Salzsäure und Salpetersäure, aus diesen Lösungen wieder fällbar durch Ammoniak.

A n h a n g. Chlorbarium und salpetersaures Barium sind unlöslich in absolutem Alkohol, schwer löslich in k o n z e n t r i e r t e r Salzsäure und Salpetersäure; aus letzterem Grunde entsteht beim Vermischen von Ba[illegible] mit den genannten Säuren ein Niederschlag, der [illegible] mit Wasser wieder verschwindet.

---

1) Löslichkeit in Wasser ca. 1:10000 (Groschuff, B. **34.** 3318).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Schwefelsaures Barium (SO_4Ba), kohlensaures Barium (CO_3Ba), Kieselfluorbarium (SiF_6Ba), chromsaures Barium (CrO_4Ba).

Schwefelsaures Barium (SO_4Ba). Man versetzt die heiße, mit etwas Salzsäure angesäuerte Lösung, welche keine freie Salpetersäure und möglichst wenig salpetersaure Salze enthalten soll, mit heißer Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht, kocht auf, läßt in mäßiger Wärme absitzen und dekantiert die klare Lösung durch ein Filter. Nachdem der Niederschlag noch zweimal mit Wasser ausgekocht und das Waschwasser ebenfalls dekantiert worden, bringt man den Niederschlag aufs Filter, wäscht mit heißem Wasser aus, trocknet (bei 100°), glüht und wägt.[1])

Kohlensaures Barium (CO_3Ba). Zu der mäßig verdünnten und mit Ammoniak versetzten Lösung wird kohlensaures Ammoniak im Überschusse gegeben; nach mehrstündigem Stehen an warmem Orte wird filtriert, der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht und gewogen.

Bariumsalze organischer Säuren werden durch vorsichtiges Erhitzen bezw. Glühen in kohlensaures Barium verwandelt. Um gleichzeitig entstandenes Bariumoxyd in kohlensaures Salz überzuführen, gibt man zu dem Glührückstande eine Auflösung von Ammoncarbonat, verdampft, glüht schwach und wägt den Rückstand.

---

1) Sind neben Barium große Mengen von Alkalisalzen vorhanden, so fallen dieselben teilweise mit aus und können von dem Niederschlage nur durch Auflösen desselben in konzentrierter Schwefelsäure und abermalige [illegible] Verdünnen mit Wasser getrennt werden. Enth[illegible] Lösung viel Eisen, so wird dieses am besten vor der Fällung des Bariums abgeschieden. (S. unter „Bestg. der Schwefelsäure.“)

Kieselfluorbarium ($Si F_6 Ba$). Sind neben dem löslichen Bariumsalze durch Alkohol fällbare Substanzen nicht zugegen, so versetzt man die Lösung mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure, dann mit dem doppelten Volumen Alkohol, bringt nach 12stündigem Stehen den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol aus, trocknet bei 100^0 und wägt.[1])

Chromsaures Barium ($Cr O_4 Ba$). Die neutrale Lösung wird mit wenigen Tropfen Essigsäure versetzt, erhitzt und mit überschüssigem, neutralem chromsaurem Ammon vermischt. Nach dem Erkalten wird filtriert (Goochtiegel), der Niederschlag mit Wasser gewaschen, bis 20 Tropfen des Waschwassers mit neutralem Silbernitrat kaum noch eine rotbräunliche Färbung geben, dann getrocknet, schwach geglüht und gewogen.

Trennungen.

Barium und die Alkalien.[2]) 1) Man fällt Barium durch kohlensaures Ammoniak als Carbonat, verjagt nach dem Eindampfen des Filtrates durch Erhitzen nach S. 63 die Ammonsalze, und bestimmt im Rückstande nach früher angegebenen Methoden die Alkalien.

2) Barium wird durch Schwefelsäure als Sulfat abgeschieden, das Filtrat verdampft und die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen entfernt. Die als Sulfate zurückbleibenden Alkalien werden entweder indirekt bestimmt (s. S. 57), oder durch Erhitzen mit Salmiak in Chloride verwandelt und dann durch Platinchlorid getrennt.

---

1) Nach R. Fresenius, Z. **29.** 150 enthält das bei 100^0 getrocknete Salz noch ca. 1% Wasser. Für genaue Bestimmungen muß man deshalb dasselbe durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Flußsäure in Sulfat verwandeln und dieses wägen.

2) Bei den „Trennungen" sind unter „Alkalien" immer Kalium und Natrium zu verstehen. Ammonsalze sind in einer besonderen Portion zu bestimmen. Vor der Trennung von Kalium und Natrium müssen selbstverständlich immer die Ammonsalze (welche entweder ursprünglich vorhanden waren oder im Lauf der Analyse zugesetzt wurden) durch Erhitzen entfernt werden.

Beispiele von Barium-Verbindungen: Chlorbarium ($Ba Bl_2 \cdot 2 H_2O$), Witherit ($CO_3 Ba$), Schwerspat ($SO_4 Ba$) usw.

In der Natur finden sich außerdem: Baritocalcit, Harmotom, Hyalophan usw.

Strontium. Sr.

(At. G. 87,6.)

Gelbes Metall (sp. Gew. 2,5) (schmilzt bei mäßiger Rotglut).

(Sr O = Strontian.)

Reaktionen

auf trockenem Wege:

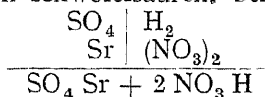
Flammenreaktion: carmoisinrot, nicht absorbierbar durch Indigoprisma oder Kobaltglas;

auf nassem Wege (Versuchslösung $Sr (NO_3)_2$ od. $Sr Cl_2$):

Ammoniak: wie bei Barium.

Kohlensaures Ammoniak: ebenso; das kohlensaure Strontium geht indes beim Glühen leichter in das Oxyd über als kohlensaures Barium.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze: weißer Niederschlag von schwefelsaurem Strontium:

$$\frac{\begin{array}{r|l} SO_4 & H_2 \\ Sr & (NO_3)_2 \end{array}}{SO_4 Sr + 2 NO_3 H}$$

sehr schwer löslich in Wasser (1 T. löst sich in 6900 T. kalten Wassers, in 9638 T. von 100^0, noch schwieriger bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Ammonsulfat; wird letzteres Reagens in 4fachem Überschusse verwendet, so sinkt die Löslichkeit auf 1 : 20000).[1] Schwefelsaures Strontium ist unlöslich in Alkohol, löslich in kochender Salzsäure. Beim Digerieren mit Ammoncarbonat, dem etwas freies NH_3 zugesetzt wurde, geht es langsam über in kohlensaures Salz, rasch ge-

1) de Koninck, Z. Bl. 76. II. 572.

schieht dies beim Kochen mit kohlensaurem Alkali (auch bei Gegenwart von schwefelsaurem Alkali).[1])

Gipslösung erzeugt nach einiger Zeit eine Trübung von Strontiumsulfat.

Phosphorsaures Natrium | wie bei Barium.
Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak |

Kieselfluorwasserstoffsäure: in stark verdünnter Lösung kein Niederschlag.

Chromsaures Kalium erzeugt in nicht allzu verdünnten (mindestens 3-prozentigen) neutralen Lösungen gelbe Krystalle (Nadelbüschel oder kurze Säulchen) von CrO_4Sr.[2]) auch in Essigsäure leicht löslich. (Unterschied von Barium.)

Anhang. Chlorstrontium ist in absolutem Alkohol löslich, salpetersaures Strontium dagegen unlöslich.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Kohlensaures Strontium (CO_3Sr), schwefelsaures Strontium (SO_4Sr).

Kohlensaures Strontium (CO_3Sr). Bestimmung wie die entsprechende Bariumbestimmung.

Schwefelsaures Strontium (SO_4Sr). 1) Befindet sich in der Lösung nur Strontium neben in Alkohol löslichen Säuren, so versetzt man dieselbe mit überschüssiger Schwefelsäure, vermischt dann die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol, filtriert nach 12stündigem Stehen, wäscht mit Alkohol aus, trocknet, glüht und wägt den Niederschlag.

2) Bei Gegenwart von anderen Metallen darf Alkohol nicht angewendet werden, da deren schwefelsaure Salze in Alkohol ebenfalls unlöslich sind. Man

1) Während demnach reines Strontiumsulfat sich in dieser Beziehung scharf von Bariumsulfat unterscheidet, ist dies bei einem Gemenge beider Körper keineswegs der Fall. (R. Fresenius, Z. **29.** 20.) Die früher allgemein benützte, auf obigem Prinzip beruhende Trennung beider Metalle ist also unbrauchbar.

2) Autenrieth, B **37.** 3882.

setzt in diesem Falle nur überschüssige Schwefelsäure zu, filtriert erst nach 24stündigem Stehen und wäscht bis zur Entfernung der anderen Metalle mit stark verdünnter Schwefelsäure, schließlich mit Alkohol aus.

Trennungen.

Strontium und Barium. 1) Das Barium wird nach Seite 69 durch neutrales chromsaures Ammon gefällt; der so erhaltene Niederschlag enthält in dem gegebenen Falle aber immer etwas Strontium. Man löst deshalb den nahezu ausgewaschenen Niederschlag in wenig warmer verdünnter Salpetersäure, versetzt die Lösung mit essigsaurem Ammon und wiederholt die Fällung. Aus den vereinigten Filtraten wird das Strontium als kohlensaures Salz abgeschieden, welches man eventuell in Sulfat umwandelt.[1])

2) Die verdünnte wässerige Lösung der Chloride wird unter Umrühren zunächst nur mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure und erst nach $1/_2$ Stunde mit $1/_3$ ihres Volumens Alkohol versetzt. Nach 2 Stunden gießt man die Flüssigkeit durch ein Filter ab und wäscht dann den Niederschlag durch Dekantieren mit verdünntem Weingeist (1 : 1) aus. Behufs Entfernung der letzten Reste von Kieselfluorstrontium behandelt man den Niederschlag noch 6mal mit kaltem Wasser (je $1/_6$ des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens), anfangs im Becherglase unter Abgießen durch das Filter, zuletzt auf diesem. Die hiebei erhaltene, wässerige Waschflüssigkeit verdampft man auf ein kleines Volumen, fügt einige Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure und $1/_3$ Vol. Alkohol hinzu, filtriert nach 2 Stunden die geringe Menge des noch gewonnenen Barium-Salzes und wäscht mit verdünntem Weingeist aus. Die beiden Filtrate werden vereinigt, konzentriert, mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt, um das Strontium als Sulfat zu gewinnen.[2])

---

1) R. Fresenius. Z. 29. 428.
2) R. Fresenius, Z. 29. 154.

Strontium und die Alkalien. Siehe Barium und die Alkalien (1) und (2) und Wägungsform $SO_4\,Sr$.

Strontium, Barium und die Alkalien. Strontium und Barium werden zusammen als kohlensaure Salze gefällt. Niederschlag und Filtrat werden nach früher gegebenen Methoden behandelt.

Beispiele von Strontium-Verbindungen.

Strontianit ($CO_3\,Sr$), Cölestin ($SO_4\,Sr$), Strontianhydrat ($Sr\,(OH)_2 . 8\,H_2O$) usw.

Calcium. Ca.

(At. G. 40,1.)
Graues Metall (sp. Gew. 1,59).
($Ca\,O$ = Kalk.)

Reaktionen

auf trockenem Wege:

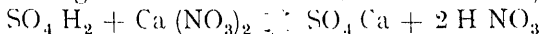
Flammenreaktion: gelbrot;

auf nassem Wege (Versuchslösung $Ca\,Cl_2$):

Ammoniak: wie bei Barium.

Kohlensaures Ammoniak: ebenso; $CO_3\,Ca$ geht bei starkem Glühen leicht über in Calciumoxyd ($Ca\,O$).

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze: nur in konzentrierter Lösung weißer Niederschlag von schwefelsaurem Calcium [Gips] (krystallinisch, bei langsamer Abscheidung monokline Prismen, bezw. Nadeln):

$$SO_4\,H_2 + Ca\,(NO_3)_2 = SO_4\,Ca + 2\,H\,NO_3$$

löslich in 488 T. Wasser[1]) bei 18° C, in 571 T. bei 99° C, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißer Salzsäure. (Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Teil des Salzes in seidenglänzenden Nadeln ab.) Schwefelsaures Calcium löst sich auch in einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (1 T. Salz, 4 T. Wasser), namentlich beim Kochen, sowie in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung, ferner in Natriumthiosulfat. Durch

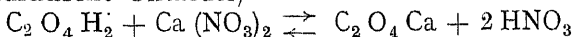
1) Marignac, Z. 13. 57.

Digestion mit kohlensaurem Ammoniak wird schwefelsaures Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Carbonat verwandelt.

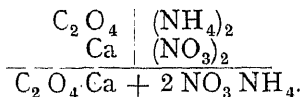
Gipslösung fällt selbstverständlich Kalksalze nicht.

Phosphorsaures Natrium: wie bei Barium.

Oxalsäure gibt selbst in verdünnter Lösung einen weißen, krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Calcium (bei langsamer Abscheidung mikroskopische quadratische Oktaëder):

$$C_2O_4H_2 + Ca(NO_3)_2 \rightleftarrows C_2O_4Ca + 2\,HNO_3$$

leicht löslich in überschüssiger Salz- oder Salpetersäure.

Vollständige Fällung wird erreicht durch oxalsaures Ammoniak:

$$\frac{\begin{array}{r|l} C_2O_4 & (NH_4)_2 \\ Ca & (NO_3)_2 \end{array}}{C_2O_4Ca + 2\,NO_3NH_4.}$$

Der Niederschlag ist fast unlöslich in Wasser und in Essigsäure. In sehr stark verdünnter Lösung entsteht der Niederschlag nach längerem Stehen. Beim schwachen Glühen wird er grau und zerfällt in CO_3Ca und CO; bei starkem Glühen entsteht CaO.

Kieselfluorwasserstoffsäure } kein Niederschlag.
Chromsaures Kalium }

Arsensaures Ammoniak. Fügt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Calcium (d. h. zu einer stark verdünnten Kalksalzlörung) überschüssiges Ammoniak und Arsensäure, so bildet sich (namentlich beim Reiben der Wände) ein schön krystallisierender Niederschlag von arsensaurem Ammoncalcium ($AsO_4NH_4Ca \cdot 7\,H_2O$). Diese Reaktion ist besonders geeignet zum Nachweise von wenig Calcium neben Barium und Strontium: Man fällt die letzteren durch Schwefelsäure und benützt das Filtrat zu obigem Versuche.[1])

Anhang. Chlorcalcium und salpetersaures Calcium sind in absolutem Alkohol, sowie in einer Mischung von Alkohol und Äther löslich.

---

1) Bloxam, News (1886) **54.** 16. — Sörensen, Z. anorg. **11.** 306.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Schwefelsaures Calcium (SO_4 Ca), kohlensaures Calcium (CO_3 Ca), Calciumoxyd (Ca O).

Schwefelsaures Calcium (SO_4 Ca). Sind neben dem Calcium durch Alkohol fällbare Substanzen nicht zugegen, so gibt man überschüssige Schwefelsäure und Alkohol zu, filtriert nach 12—14stündigem Stehen, wäscht mit Alkohol aus, trocknet, glüht schwach und wägt.

Kohlensaures Calcium (CO_3 Ca). Siehe die entsprechende Bariumbestimmung.

Calciumoxyd (Ca O) erhält man durch Glühen [1])

1) von kohlensaurem Calcium,
2) von Calciumsalzen organischer Säuren,
3) von oxalsaurem Calcium.

ad 2) Die Salze mancher organischen Säuren versprühen (verknistern) bei direktem Glühen, andere blähen sich hiebei außerordentlich stark auf. Beides läßt sich zumeist vermeiden durch vorherige Umwandlung des Salzes in Oxalat und die betr. Säure: Die abgewogene Substanz wird im Platintiegel mit der gerade hinreichenden Menge kalt gesättigter Oxalsäurelösung versetzt, die Mischung auf dem Wasserbade gut ausgetrocknet und der Rückstand (anfangs vorsichtig!) geglüht. [2])

ad 3) Abscheidung des Calciums als oxalsaures Calcium. [3])

a) Liegt ein in Wasser lösliches Kalksalz zur Analyse vor, so versetzt man die kochende, neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung mit oxalsaurem Ammoniak und freiem Ammoniak, läßt 6—12 Stunden

1) Die vollständige Umwandlung in Calciumoxyd gelingt nur beim Glühen in einem Platintiegel, und auch da nur, wenn die Menge der Substanz nicht zu groß ist.

2) H. Kiliani, B. **19.** 229. Anm.

3) S. hiezu Richards, Z. anorg. **28.** 71.

stehen, filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser erst durch Dekantieren, dann auf dem Filter aus, trocknet ihn und führt ihn zuerst durch schwaches Glühen in kohlensaures Calcium, schließlich durch starkes Glühen in Calciumoxyd über.

b) In Wasser unlösliche Kalkverbindungen werden in Salzsäure gelöst. Kann die hierdurch frei gemachte, ursprünglich an Calcium gebundene Säure in einfacher Weise entfernt werden wie z. B. Kohlensäure und Kieselsäure, so verfährt man nach Entfernung derselben ganz ebenso wie bei a). Ist dagegen eine einfache Abscheidung der betreffenden Säure unmöglich, wie z. B. bei Gegenwart von Phosphorsäure, so bewirkt man die Fällung des Calciums in essigsaurer Lösung, indem man die salzsaure Lösung mit Ammoniak versetzt, bis gerade ein Niederschlag entsteht, diesen wieder in möglichst wenig Salzsäure löst und schließlich essigsaures Natrium[1]) und oxalsaures Ammoniak hinzufügt. Hierauf verfährt man wie oben angegeben.

Trennungen.

Calcium und Strontium. Die Lösung der Nitrate[2]) wird in einem Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand im Kolben bei 140⁰ mittelst Sand- oder Öl-Bad völlig getrocknet, mit ca. 10 Tl. absoluten Alkohols übergossen und im verschlossenen Kolben unter öfterem Umschwenken mindestens 1 Stunde stehen gelassen. Dann gibt man das gleiche Volumen absoluten Äther hinzu, mischt gleichmäßig und läßt (unter Verschluß) noch 12 Stunden stehen. Das ungelöst bleibende Strontiumnitrat wird auf einem Filter gesammelt, mit

---

1) Umwandlung der mineralsauren Lösung in eine essigsaure Vergl. S. 51.

Anwendung von Citronensäure: Passon, Z. ang. **1898.** 776. — **1899.** 1153 — **1901.** 285.

2) Chloride können durch wiederholtes Eindampfen mit konz. Salpetersäure in Nitrate verwandelt werden.

Ätheralkohol völlig ausgewaschen, in wenig Wasser aufgenommen und als Sulfat bestimmt. Im ätheralkoholischen Filtrate fällt man das Calcium direkt mittelst Schwefelsäure, filtriert nach mehrstündigem Stehen und wäscht das Calciumsulfat mit Alkohol aus.

Calcium und Barium.[1]) 1) Die verdünnte, schwach essigsaure und mit essigsaurem Ammon versetzte Lösung wird erhitzt, mit neutralem chromsaurem Ammon versetzt und dann 2 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag von chromsaurem Barium wird zuerst mit etwas chromsaures Ammon enthaltendem, dann mit reinem Wasser gewaschen, und zwar mit letzterem durch Dekantieren in der Weise, daß man zum Niederschlage jedesmal heißes Wasser gibt, aber dieses erst nach dem Erkalten abgießt. Aus dem ammoniakalisch zu machenden Filtrate kann das Calcium durch kohlensaures oder oxalsaures Ammon gefällt werden.

2) Man trennt die Nitrate wie bei Calcium und Strontium (s. oben).

3) Man fällt Barium als Kieselfluormetall, Calcium im Filtrate als Sulfat.

Calcium, Strontium und Barium. I. Qualitativer Nachweis.[2]) Eine stark verdünnte Probe wird mit Gipslösung versetzt, um auf Barium zu prüfen. Bei Abwesenheit von Barium wird die Hauptmenge der Lösung mit Salpetersäure versetzt und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol verrieben, der hiebei ungelöst bleibende Anteil auf Strontium (mittelst Kaliumchromat) und die alkoholische Lösung (nach Verdünnung mit dem gleichen oder doppelten Volumen Wasser) mitellst Ammonoxalat[3]) auf Calcium geprüft. Bei Gegenwart von Barium bereitet man zuerst in ähnlicher Weise die trockenen Chloride und trennt

1) S. hiezu R. Fresenius, Z. **30.** 21. 452.

2) Vergl. die Anm. S. 62. — S. auch Fileti, Gazz. **21.** II. 377.

3) Ammonoxalat ist in starkem Alkohol schwerlöslich.

diese durch absoluten Alkohol: Chlorbarium bleibt ungelöst (Untersuchung des Rückstandes!); die abfiltrierte alkoholische Lösung wird verdampft und die verbleibende Salzmasse mit überschüssiger Salpetersäure versetzt. Durch abermaliges Eindampfen werden dann die trockenen Nitrate von Strontium und Calcium gewonnen, welche nach obigen Angaben untersucht werden. [1])

b) Das bei der Analyse gewonnene Gemisch der Carbonate wird in verdünnter Essigsäure gelöst und eine Probe mittelst Gipswasser auf Barium geprüft. Ist dasselbe vorhanden, so wird es aus der heißen Lösung durch Kaliumchromat abgeschieden. Das Filtrat — oder bei Abwesenheit von Barium die ursprüngliche Lösung — versetzt man mit konzentrierter Ammonsulfatlösung: Ein bleibender Niederschlag zeigt Strontium an; in Lösung bleibt oder geht Calcium (Prüfung mit oxalsaurem Ammon). [2])

II. Quantitative Trennung. Barium wird zuerst durch Kieselfluorwasserstoff, Strontium mit Calcium im Filtrate durch Schwefelsäure gefällt. Die beiden Sulfate werden entweder mittelst schwefelsauren Ammons getrennt oder durch kohlensaures Ammoniak in Carbonate übergeführt; die letzteren werden in Nitrate verwandelt, welche man durch absoluten Alkohol-Äther (s. oben) wieder von einander trennt. [3])

Calcium und die Alkalien. Man fällt Calcium durch kohlensaures oder oxalsaures Ammoniak aus; das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand durch Erhitzen nach S. 63 von Ammonsalzen befreit, worauf Kalium und Natrium in bekannter Weise bestimmt werden.

---

1) S. hierüber auch S. 74 (arsensaures Ammoniak); — Bloxam, News. **54.** 16 u. Sörensen, Z. anorg. **11.** 306.

2) Spektralanalyt. Nachweis: Riesenfeld und Wohlers B. **39.** 2628.

3) S. hiezu R. Fresenius, Z. **23.** 312, ferner Skrabal u. Neustadtl, Z. **44.** 742 (Chromat-Methode).

Calcium, Strontium, Barium und die Alkalien. Die alkalischen Erden werden durch Kochen mit kohlensaurem Ammoniak als Carbonate gefällt und nach früheren Angaben getrennt; das Filtrat wird ebenso behandelt wie bei der Trennung des Calciums von den Alkalien.

Beispiele von Calcium-Verbindungen.

Gips ($SO_4 Ca \cdot 2 H_2 O$), Kalkspat [Aragonit, Marmor, Kalkstein] ($CO_3 Ca$), Chlorkalk (wesentlicher Bestandteil $Ca O Cl_2$), Apatit ($(PO_4)_3 Cl Ca_5$), [1]) Wollastonit ($(Si O_3)_2 Ca_2$) [2]) usw.

Magnesium. Mg.

(At. G. 24,36.)

Silberweißes Metall (sp. Gew. 1.75) (schmilzt bei Rotglut).

($Mg O$ = Magnesia.)

Reaktionen

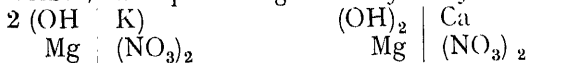
auf trockenem Wege:

Magnesiumsalze färben die Flamme nicht.

Befeuchtet man ein geglühtes Magnesiumsalz mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul und erhitzt die Mischung auf Kohle mit dem Lötrohr, so erhält man eine blaßfleischrote Masse;

auf nassem Wege (Versuchslösung $Mg (NO_3)_2$ od. $Mg Cl_2$):

Oxydhydrate der Alkalien oder alkalischen Erden fällen weißes, amorphes Magnesiumhydroxyd:

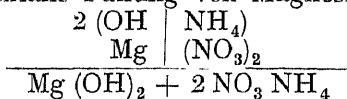
$$\frac{2\,(OH \mid K) \quad Mg \mid (NO_3)_2}{Mg\,(OH)_2 + 2\,NO_3 K} \qquad \frac{(OH)_2 \mid Ca \quad Mg \mid (NO_3)_2}{Mg\,(OH)_2 + (NO_3)_2 Ca}$$

sehr wenig löslich in Wasser (1 : 55368 nach Fresenius, 1 : 62000 bei Gegenwart von Kalilauge nach Precht), [3]) leicht löslich in Säuren.

1) Chlor kann durch Fluor vertreten sein.

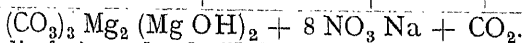
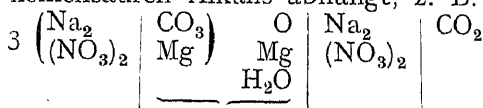
2) Begründung der Formel: Groth, Tabellarische Uebersicht der Mineralien, Braunschweig. 4. Aufl. 1898. S. 144.

3) Z. 18. 438.

Ammoniak: in neutralen und ammonsalzfreien Lösungen ebenfalls Fällung von Magnesiumhydroxyd:

$$\frac{\begin{array}{c|l} 2\,(OH & NH_4) \\ Mg & (NO_3)_2 \end{array}}{Mg\,(OH)_2 + 2\,NO_3\,NH_4}$$

Zur annähernd vollständigen Fällung ist jedoch großer Überschuß von Ammoniak und längeres Stehenlassen erforderlich. In ursprünglich sauren Lösungen entsteht auch durch überschüssiges Ammoniak keine Fällung: Die große Zahl der vom gebildeten Ammonsalz gelieferten NH_4-Ionen drückt die an sich geringe Dissoziation von $NH_4\,OH$ (s. S. 10) soweit herab, daß nicht genügend OH-Ionen für die Fällung des Metalls vorhanden sind.[1]) Nur durch andauerndes Kochen mit überschüssiger Alkalilauge oder Bariumhydroxyd (bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches) kann man aus solchen Mischungen das Magnesium als Oxydhydrat abscheiden.

Kohlensaures Kalium oder Natrium: weißer, amorpher Niederschlag von basisch kohlensaurem Salz, dessen Zusammensetzung von der Konzentration und Temperatur der Lösungen, sowie der Menge des angewendeten kohlensauren Alkalis abhängt, z. B.:

$$\frac{3\begin{pmatrix} Na_2 & CO_3 \\ (NO_3)_2 & Mg \end{pmatrix} \quad \begin{array}{r|l|l} O & Na_2 & CO_2 \\ Mg & (NO_3)_2 & \\ H_2O & & \end{array}}{(CO_3)_3\,Mg_2\,(Mg\,OH)_2 + 8\,NO_3\,Na + CO_2.}$$

Durch die frei werdende Kohlensäure bleibt etwas Magnesium gelöst: beim Kochen des Filtrates entsteht wieder eine Fällung. Der Niederschlag zerfällt schon bei 300° in $Mg\,O$, CO_2 und $H_2\,O$.

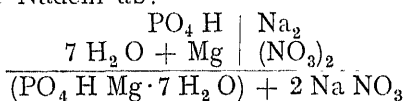
Kohlensaures Ammoniak: Beim Erhitzen ebenfalls Fällung von basischem Carbonat; Ammonsalze verhindern in verdünnter und verzögern in konzentrierter Lösung die Fällung.

---

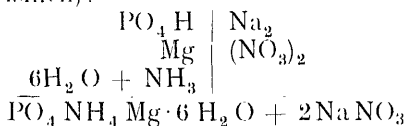
1) Lovén, Z. anorg. **11.** 404. — Treadwell, Z. anorg. **37.** 326

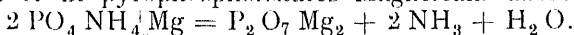
Oxalsaures Kalium oder Ammonium geben mit löslichen Magnesiumsalzen lösliches Kalium- (Ammonium-) Magnesium-Oxalat, welches auf Zusatz von konzentrierter Essigsäure unter Ausscheidung von oxalsaurem Magnesium zersetzt wird.[1]

Phosphorsaures Natrium: in konzentrierter Lösung weißer, flockiger Niederschlag des Diphosphats; in mäßig verdünnter Lösung setzen sich beim Stehen hexagonale Nadeln ab:

$$\begin{array}{r|l} PO_4\,H & Na_2 \\ 7\,H_2O + Mg & (NO_3)_2 \\ \hline \end{array}$$
$$(PO_4\,H\,Mg \cdot 7\,H_2O) + 2\,Na\,NO_3$$

löslich in 312 T. kalten Wassers. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich $(PO_4)_2\,Mg_3$ aus (vgl. phosphorsaures Barium).

Versetzt man eine Magnesiumsalzlösung zuerst mit Salmiak, dann mit Ammoniak und phosphorsaurem Natrium, so bildet sich krystallinisches phosphorsaures Ammonmagnesium (mikroskopische, quadratische, zugespitzte und durchsichtige Prismen):

$$\begin{array}{r|l} PO_4\,H & Na_2 \\ Mg & (NO_3)_2 \\ 6H_2O + NH_3 & \\ \hline \end{array}$$
$$PO_4\,NH_4\,Mg \cdot 6\,H_2O + 2Na\,NO_3$$

in reinem Wasser äußerst schwer löslich, in ammoniakhaltigem Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich in Säuren. Selbst in sehr verdünnten Lösungen läßt sich das Magnesium rasch nachweisen, wenn man die Glaswand mit einem Glasstabe reibt; der Niederschlag setzt sich dann an den geriebenen Stellen fest. Beim Glühen geht er in pyrophosphorsaures Magnesium über:

$$2\,PO_4\,NH_4\,Mg = P_2\,O_7\,Mg_2 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Arsensaures Natrium verhält sich gegen Magnesiumsalze ganz ähnlich wie phosphorsaures Natrium.

---

1) Classen, Z. 18. 373.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Pyrophosphorsaures Magnesium ($P_2O_7Mg_2$), schwefelsaures Magnesium (SO_4Mg), Magnesiumoxyd (MgO).

Pyrophosphorsaures Magnesium ($P_2O_7Mg_2$) wird erhalten durch Glühen des phosphorsauren Ammonmagnesiums:

$$(PO_4NH_4Mg \cdot 6\,H_2O).$$

Abscheidung des Magnesiums als phosphorsaures Ammonmagnesium:[1]

Zu der in einem Becherglase befindlichen, mit Chlorammonium versetzten Magnesiumlösung fügt man einen Überschuß von Ammoniak. Sollte hiedurch ein Niederschlag entstehen, so wird noch Chlorammonium bis zum Verschwinden desselben zugegeben. Hierauf vermischt man die Flüssigkeit mit überschüssigem phosphorsaurem Natrium, rührt mit einem Glasstabe um, ohne die Wände zu berühren, und läßt im bedeckten Glase 12 Stunden stehen; dann filtriert man und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von 3 T. Wasser und 1 T. 10-proz. Ammoniakflüssigkeit aus, trocknet und glüht ihn (zuerst schwach [Entweichen von NH_3!], schließlich stark). Hiebei wird derselbe meist grau; durch Befeuchten mit Salpetersäure und darauf folgendes Erhitzen und Glühen kann er leicht weiß erhalten werden.

Schwefelsaures Magnesium (SO_4Mg). Magnesiumsalze mit flüchtigen Säuren versetzt man mit einem (nicht zu großen) Überschusse von Schwefelsäure, verdampft auf dem Wasserbade, verjagt durch vorsichtiges Erhitzen die überschüssige Schwefelsäure, glüht den Rückstand ganz schwach[2]) und wägt.

---

1) S. hiezu Neubauer, Z. ang. **1896.** 435. — Gooch und Austin, Z. anorg. **20.** 121. — Fällung in der Hitze: Schmitz, Z. **45.** 512.

2) Schwefelsaures Magnesium wird wie die Sulfate der meisten schweren Metalle bei starkem Glühen zersetzt unter Bildung von Metalloxyd.

Magnesiumoxyd (Mg O). Salpetersaures, kohlensaures und oxalsaures Magnesium sowie Magnesiumsalze organischer Säuren werden durch anhaltendes Glühen vollständig in Magnesiumoxyd verwandelt.

Um Chlormagnesium in das Oxyd überzuführen, versetzt man die in einem Porzellantiegel befindliche konzentrierte Lösung desselben mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, dampft ein und glüht[1]) den gut getrockneten Rückstand unter einem Abzuge, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der Rückstand ist wägbares Magnesiumoxyd.

Trennungen.

Magnesium und Calcium. Man fällt Calcium bei Gegenwart von viel Salmiak und wenig Ammoniak durch oxalsaures Ammoniak in der Hitze. Das Magnesium wird im Filtrate als phosphorsaures Ammonmagnesium abgeschieden.[2])

Magnesium und Strontium. Strontium wird unter Zusatz von Salmiak als Carbonat gefällt; Magnesium ist im Filtrate als Pyrophosphat zu bestimmen.

Magnesium und Barium. Man fällt Barium durch Schwefelsäure, Magnesium im Filtrate durch phosphorsaures Natrium und Ammoniak.

Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. Qualitativ und quantitativ. Durch kohlensaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak werden Barium, Strontium und Calcium als Carbonate abgeschieden und, wie früher angegeben, getrennt; das Magnesium wird im Filtrate als Ammonium-Phosphat nachgewiesen oder ausgefällt.

Magnesium und die Alkalien I. Qualitativer Nachweis.[3]) Man prüft einen Teil der Lösung mit phosphorsaurem Natrium und Ammoniak auf

1) $MgCl_2 + OHg = MgO + HgCl_2$.

2) S. hiezu Richards, Z. anorg **28.** 71. — S. auch Hager, Z. **21.** 561. — Stolberg, Z. ang **17.** (1904) I. 770.

3) Vergl. die Anm. S. 62.

Magnesium. Die Hauptmenge wird, wenn sie Ammonsalze enthält, eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, bis keine Dämpfe mehr entweichen, und dann mit wenig Wasser behandelt: Magnesium bleibt zum Teil als Oxyd ungelöst, den Rest fällt man durch Baritwasser, zum Filtrate gibt man kohlensaures Ammon bis zur völligen Abscheidung des Bariums. Nach Filtration, abermaligem Eindampfen und Glühen kann der Rückstand auf Kalium und Natrium untersucht werden.

II. Quantitative Trennung. 1) Sind die Chloride gegeben, so wird Chlormagnesium durch schwaches Glühen mit Quecksilberoxyd in Magnesiumoxyd verwandelt, die Alkalien werden mit Wasser weggenommen und nach einer der früher beschriebenen Methoden bestimmt; das Magnesiumoxyd wird nach dem Trocknen und Glühen gewogen.

Bei Gegenwart von Sulfaten ist es zweckmäßiger, nach folgender Methode zu verfahren:

2) Die möglichst neutrale, von Ammonsalzen befreite Lösung wird mit Baritwasser gekocht und das Magnesium so als Oxydhydrat gefällt. Wenn die ursprüngliche Lösung schwefelsäurefrei war, so besteht der Niederschlag nur aus Magnesiahydrat, das dann einfach getrocknet und geglüht wird. Waren dagegen ursprünglich Schwefelsäure oder Sulfate vorhanden, so enthält der Niederschlag auch schwefelsaures Barium. In diesem Falle zieht man das Magnesium aus dem ausgewaschenen Niederschlage durch verdünnte Schwefelsäure aus und bestimmt in der erhaltenen Lösung das Magnesium als schwefelsaures oder pyrophosphorsaures Salz. Im Filtrate vom Magnesiumoxydhydrat werden nach Entfernung des überschüssigen Barits durch kohlensaures Ammoniak die Alkalien bestimmt.

3) Man fällt das Magnesium mittelst phosphorsauren Ammoniaks als phosphorsaures Ammonmagnesium aus, hierauf im Filtrate die Phosphorsäure

durch Bleiacetat, endlich den Überschuß des Bleis durch Schwefelwasserstoff, verdampft das Filtrat und bestimmt im Rückstande (durch Erhitzen nach S. 63 von Ammon befreit!) die Alkalien.

Sämtliche alkalischen Erden und die Alkalien. Barium, Strontium und Calcium werden unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch Kochen mit kohlensaurem Ammoniak als Carbonate abgeschieden. Im Filtrate trennt man Magnesium und die Alkalien. (S. oben.)

Beispiele von Magnesium-Verbindungen.

Bittersalz ($SO_4Mg \cdot 7H_2O$), Kieserit ($SO_4Mg \cdot H_2O$), Kainit ($SO_4Mg \cdot ClK \cdot 3H_2O$), Carnallit ($Cl_2Mg \cdot ClK \cdot 6H_2O$), Magnesit ($CO_3Mg$), Dolomit ($CO_3Mg \cdot CO_3Ca$), Spinell ($(AlO_2)_2Mg$) usw.

In der Natur finden sich außerdem: Asbest, Talk, Meerschaum, Serpentin, Turmalin usw.

Alkalimetrie (Acidimetrie.)

Allgemeines. Unter Alkalimetrie und Acidimetrie versteht man diejenigen maßanalytischen Methoden, mit Hilfe deren man den Gehalt irgend einer Substanz oder Lösung an ätzenden bezw. kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden oder an freier Säure ermitteln kann.

Die alkalimetrische Bestimmung des Säure- oder Alkali-Gehaltes beruht auf der Tatsache, daß Säuren und Basen sich gegenseitig nach bestimmten, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen neutralisieren. Will man eine Säure bestimmen, so muß als Maßflüssigkeit ein Alkali angewendet werden, und umgekehrt ist zur Bestimmung eines Alkalis eine Säure zu benützen.

In der Alkalimetrie verwendet man vorzugsweise Normallösungen, welche also im Liter gerade ein Äquivalentgewicht enthalten. Nach der S. 35 gegebenen

Definition des Äquivalentgewichts von Säuren und Basen entspricht je 1 Liter Normalsäure genau 1 Liter Normalalkali, oder zur Neutralisation von 1 ccm Normalsäure ist 1 ccm Normalalkali nötig. Bezeichnet man mit A das Äquivalentgewicht des zu bestimmenden Stoffes, mit a die bei der Bestimmung verbrauchten Kubikzentimeter Normallösung, so ergibt sich die Menge der gesuchten Substanz aus der Proportion

$$1000 : A = a : x.$$

Benützt man $\frac{1}{10}$ Normallösungen, so ist statt A der Wert $\frac{1}{10}$ A einzusetzen.

Indikatoren. Da in der Alkalimetrie der Moment der erfolgten Neutralisation an und für sich äußerlich nicht erkennbar ist, verwendet man durchweg Indikatoren, welche durch den geringsten Überschuß von Alkali oder Säure eine leicht und sicher erkennbare Farbenveränderung erleiden.

Früher wurde zu diesem Zwecke nahezu ausschließlich die Lackmustinktur verwendet, welche durch ätzende und einfach kohlensaure Alkalien blau, durch stärkere Säuren zwiebelrot gefärbt wird; Kohlensäure ruft eine Zwischenfarbe, die man als „weinrot" bezeichnet, hervor. Kocht man aber eine solche weinrote Lösung, so wird sie infolge des Entweichens der Kohlensäure blau, wenn sie noch Alkali enthält, und violett, wenn sie vollkommen neutral ist. Zur Darstellung der Tinktur zieht man käuflichen Lackmus wiederholt mit kaltem Wasser aus und beseitigt die ersten Auszüge, welche wegen ihres großen Gehaltes an unempfindlichem Farbstoff nicht brauchbar sind. Die späteren, klaren Auszüge erhitzt man zum wallenden Sieden und setzt tropfenweise Salzsäure hinzu, bis auch nach längerem, 7—8 Minuten dauerndem Kochen die violette Farbe deutlich stehen bleibt. Nach dem Erkalten wird behufs besserer Konservierung das gleiche Volumen Alkohol zugesetzt und die Flüssigkeit in einem, nur lose durch Baumwolle verschlossenen Gefäße aufbewahrt. Die Emp-

findlichkeit des Lackmusfarbstoffs gegen Säuren und Basen ist in der Kälte weit größer als in der Hitze.[1])

Wegen des oben erwähnten Verhaltens der Lackmustinktur zu Kohlensäure muß man immer, wenn kohlensaure Salze bei einer Titration zur Anwendung kommen, kochen, um die freiwerdende Kohlensäure zu vertreiben.

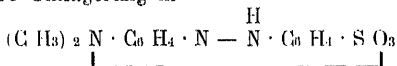
Dieser Übelstand veranlaßte W. v. Miller, nach anderen Indikatoren zu suchen, und er fand[2]) dabei, daß das Tropäolin (oo) [Natriumsalz der p-Phenylamidoazobenzol-p-sulfosäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N = N - C_6H_4 \cdot SO_3Na$] gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff indifferent ist, während seine Farbe durch stärkere Mineralsäuren leicht verändert wird. Durch Lunge[3]) wurden die Versuche erweitert; er empfahl als Indikator namentlich das Methylorange [Natriumsalz der p-Dimethylamido-azobenzol-p-sulfosäure, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4SO_3Na$] durch welches bei starker Verdünnung neutrale und alkalische Flüssigkeiten gelb gefärbt werden; läßt man zu einer alkalischen Lösung, welche mit diesem Indikator versetzt ist, allmählich eine starke Mineralsäure zufließen, so wird alsbald nach vollendeter Neutralisation des Alkali's durch den nächsten Tropfen der Mineralsäure die Sulfosäure frei gemacht; diese ist aber intensiv rotviolett gefärbt und ihr Auftreten bedingt wahrscheinlich den Farbenumschlag.[4]) Große Mengen von Kohlensäure wirken ähnlich, jedoch nur schwach, auf

1) Nach Reinitzer, Z. ang. **1894.** 547. — S. auch Wartha, B. **9.** 217. — Kretzschmar, Ztg **3.** 682. Über Azolitmin-(Lackmus-)Papier: Dietel, Ztg. **16.** R. 13. Lacmoid: Traub C. Bl. (4) **4.** I 455.

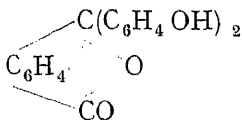
2) B. **11.** 460.

3) B. **11.** 1944. — Ind. **4.** 348. — Ztg. **6.** 1249. — Z. ang **1894.** 733. — Betreffs Äthylorange s. Wieland, B. **16.** 1989.

4) Nach Hantzsch, B. **41.** 1187, erfolgt gleichzeitig eine intermolekulare Umlagerung in

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N - \overset{H}{N} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3$$
(wobei N und SO_3 durch eine Bindungslinie verbunden sind)

den Indikator. Jetzt wird übrigens vielfach statt des Natriumsalzes direkt die freie Säure (Helianthin) benützt; dieselbe bildet rotviolette Kristalle, deren gesättigte Lösung rotorange ist, bei starker Verdünnung (durch Wasser) aber hellorange und schließlich gelb wird. Diese Farbenänderung dürfte bedingt sein durch die mit der Verdünnung zunehmende Dissoziation: $RH \rightleftarrows R' + H^{\cdot}$; das Anion R', welches der Säure und ihren Metallsalzen gemeinschaftlich zukommt, ist gelb gefärbt; die Säure selbst ist aber eine sehr schwache, so daß ihre Ionisation durch die geringsten Spuren von $H^{\cdot}$-reicher Säure (vergl. S. 9 u. 10) ganz wesentlich vermindert wird: Daher der Farbenumschlag von gelb in rot. Daraus folgt aber zugleich, daß man möglichst wenig Indikator, keine allzugroße Verdünnung der Titrierflüssigkeiten[1]) und annähernd gleiche Konzentration bei der Titerstellung wie bei der eigentlichen Analyse benützen soll: Man verwendet jeweils nur 3—5 Tropfen der Indikator-Lösung (0,02 g Methylorange werden in 100 ccm heißem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten filtriert man). Die Benützung von Methylorange erscheint hauptsächlich angezeigt bei der Titration von Alkalien, wobei man dann als Maßflüssigkeit eine starke Säure (nicht Oxalsäure) anwendet.

Vieflach verwendet wird ferner das Phenolphtaleïn.[2])

$$C_6H_4 \begin{cases} C(C_6H_4\,OH)_2 \\ \quad\; O \\ CO \end{cases}$$

Dasselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und gelangt

---

1) $\frac{1}{10}$ — Normalsäure z. B. ist nicht mehr brauchbar (Lunge, Z. ang. **17.** 199).

2) Luck, Z. **16.** 333. — News **43.** 228.

deshalb in alkoholischer Lösung zur Anwendung.[1]) Die Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erden, sowie die kohlensauren Alkalien färben dasselbe prächtig rot, (Salzbildung)[2]) während freie Säuren keine Farbenreaktion veranlassen.

Zur Alkalimetrie ist Phenolphtalëin nur verwendbar, wenn ganz starke Basen vorliegen, schon für Ammoniak ist es unbrauchbar; bei Alkali-Carbonaten muß die freiwerdende Kohlensäure durch Kochen entfernt werden; vortrefflich eignet es sich dagegen zur Acidimetrie, auch bei schwachen Säuren, weil man hier zur Herstellung der Maßflüssigkeit nur eine starke Basis zu wählen braucht, um einen äußerst scharfen Umschlag von farblos in rot zu erhalten.

Rosolsäure (C_{20} H_{16} O_3), ein Triphenylmethanderivat mit Phenolcharakter, wird durch Alkalihydroxyd rosa gefärbt; beim Übersättigen einer solchen Lösung mit einer der stärkeren Säuren schlägt die Farbe um in hellgelb. 0,5 g Rosolsäure (in Wasser allein wenig löslich) werden in 50 ccm Alkohol aufgenommen, dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser. Der Indikator ist nur für stärkere Säuren und Basen geeignet, er versagt völlig bei Gegenwart von viel Ammonsalz.

Betreffs der übrigen Indikatoren verweisen wir auf die Originalliteratur.[3])

---

1) 1 Tl. Phenolphtalëin in 99 Tl. 60% Alkohol.

2) Über die Konstitution dieser Salze bestehen noch verschiedene Ansichten: s. besonders Margosches, Z. ang. **20.** 181, 226 (mit Literaturübersicht) und R. Meyer, B. **41.** 2446

3) Cochenille, J. pr **84.** 424. — Alizarin, B. **6.** 1180. — Rotholz, Z. **14.** 324. — Salicylsäure, J. pr. (2) **12.** 157. — Fluorescëin, B. **9.** 1572. — Flavescein, Z. **19.** 457. — Nitrophenol, News **43.** 161; B. **33.** 2640. Z. ang. **17.** 715. — Eupittonsäure, B. **12.** 1381; Corr. **3.** 26. — Phenacetolin, Z Rbz. 1881. 357; Ind **4.** 348. — **5.** 78. — Doebners Benzëine, Ztg. **14.** 605. — Hämatoxylin, Gallein, Alcannin, Gentianablau, Bleu de Lyon, Bleu de Poirrier Z. ang. **1894.** 495. — Luteol. Arch. Pharm. **233.** 43. — Ztg. **24.** 453. — Jodeosin, B. **24.** 1484. —

Herstellung und Prüfung der Massflüssigkeiten.

I. Säuren.

a) Normaloxalsäure. Die krystallisierte Oxalsäure ($C_2 O_4 H_2 . 2 H_2 O$) kann leicht rein erhalten und genau abgewogen werden. Ihr Äquivalentgewicht = 63,02 g wird nach S. 36 in 1 Liter Wasser gelöst.

b) Normalsalzsäure. Dieselbe soll im Liter 36,46 g Cl H enthalten, also 3,65-prozentig sein und eine derartige Säure besitzt (bei 15°) das spez. Gewicht 1,0177.[1]) Man verdünnt deshalb die zur Verfügung stehende stärkere Salzsäure zunächst bis zum spez. Gew. 1,02 und ermittelt dann ihren genauen Gehalt durch eine Vorprüfung mittelst Titration: Man wägt 1,5—2 g reinen, aus Natriumbicarbonat[2]) bereiteten kohlensauren Natriums[3]) ab, löst dasselbe in ca. 50 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit 5 Tropfen Methylorange (s. S. 88), füllt die zu bestimmende Säure in eine Bürette und ermittelt nun, wie viel von derselben bis zum Auftreten der bleibenden

---

C.-Bl. **1902.** I. 1131. — Perezol, C.-Bl. **1900.** I. 60. — Ferrisalicylat, C.-Bl. **1900.** II. 820. — Isopyrotritarsr. Eisen, C. r. **135.** 437. — Alizaringrün B, Z. **39.** 99. — Jodcyan, C. Bl. **74.** II. 739.

Vergleichende Versuche: Thomsen, News **47.** 123. 135. — S. auch Z. **24.** 222. — **27.** 36. — **38.** 274. Glaser, Z. **41.** 36. — Wagner, Z anorg. **27.** 138. — Einfluß der Beleuchtung: Kufferath, Z ang. **1901.** 916. S. ferner besonders Z. ang. **16.** 145. **17.** 199. **18.** 1522. — Salm, Z. phys. **57.** 471.

Nachweis anorganischer Säuren neben organischen mittelst Indikatoren: Gigli, Ztg. **23.** R. 301.

1) Lunge und Marchlewski, Z. ang. **1891.** 133. — Schuncke, Z. phys. **14.** 331. — Tabelle zum Einstellen von n-ClH nach dem Vol.-Gew.: Küster, B. **38.** 150.

2) Anwendung von Oxalat: Sörensen, Z. **36.** 639. **42.** 333. **45.** 217.

3) Das Bicarbonat wird im halbgefüllten Platintiegel im Sandbade rasch auf 270° und dann noch unter Umrühren (mit Platinspatel oder flachem Glasstabe) 1/2 Stunde auf 270°—300° erhitzt. (Lunge, Z ang. **17.** 232.) — Betr. der sonst vorgeschlagenen „Ursubstanzen" s. bes. Lunge, Z. ang. **16.** 560. **17.** 225. **18.** 1520. — Raschig, Z. ang. **17.** 577.

Rotfärbung nötig ist. Wenn z. B. 1,5722 g CO_3Na_2 abgewogen und zur Neutralisation derselben 25,6 ccm der Salzsäure verbraucht wurden, so müssen, da 1 Liter der Normalsäure einem Äquivalentgewicht kohlensauren Natriums (= 53,05 g) entsprechen soll, nach der Proportion

$$1,5722 : 25,6 = 53,05 : x$$
$$x = 864,4 \text{ ccm}$$

der Salzsäure (1,02) in einem Mischzylinder zu einem Liter verdünnt werden.

Die Brauchbarkeit der so bereiteten n-Säure ist natürlich völlig abhängig von der tadellosen Ausführung der Urpfrüfung (und der Berechnung); deshalb überzeuge man sich durch Wiederholung von der Richtigkeit! Auch die fertige n-Säure wird zweckmäßig nochmals einer gleichartigen Vorprüfung unterzogen. Werden hiebei z. B. 1,2560 g CO_3Na_2 abgewogen, so sollten diese nach der Proportion

$$53,05 : 1000 = 1,256 : x$$
$$x = 23,66 \text{ ccm}$$

der Säure verbrauchen, wenn letztere normal wäre; werden bei dem Versuche nur 23,4 ccm verbraucht, und sind im Mischzylinder noch 950 ccm Flüssigkeit, so muß man diese auf 960,5 ccm verdünnen, um eine wirkliche Normalsäure zu erhalten, da

$$23,4 : 23,66 = 950 : x$$
$$x = 960,5.$$

Statt diese Verdünnung vorzunehmen, kann man auch die der Urprüfung unterworfene Säure wie eine wirkliche Normalsäure benützen, wenn man die bei einer Titration verbrauchten Kubikzentimeter derselben mit dem Faktor $\frac{23,66}{23,4} = 1,011$ multipliziert. Dieser Faktor (Index) der Säure ist hier, wie bei anderen Normallösungen, der Quotient aus der zur Urprüfung verbrauchten Anzahl von Kubikzentimetern in diejenige Anzahl, welche hätte verbraucht werden sollen, wenn die Säure genau normal wäre.

c) Normalsalpetersäure (Äqu.-G. = 63,02 g)
d) Normalschwefelsäure (Äqu.-G. = 49,04 g)
Herstellung und Prüfung ganz analog den entsprechenden Operationen bei der Normalsalzsäure.

$\frac{1}{2}$- oder $\frac{1}{10}$-n-Lösungen werden genau nach gleichem Prinzip, nur nach anderen Zahlenverhältnissen oder auch durch entsprechende Verdünnung von Normallösungen bereitet und dann geprüft.

II. Alkalische Lösungen.

a) Normalkalilauge[1]) (Äqu.-G. = 56,16 g).

Man löst 60 g reinstes, käufliches Kalihydrat[2]) in einem Mischzylinder in ca. 900 ccm Wasser und ermittelt den wahren Gehalt dieser Lösung an KOH am besten durch eine Urprüfung mittelst reiner krystallisierter Oxalsäure ($C_2O_4H_2 . 2H_2O$)[3]): Man wägt in einem Becherglase 2—2,5 g krystallisierte Oxalsäure genau ab, löst sie in ca. 100 ccm. Wasser gibt wenige Tropfen Phenolphtaleïn (s. S. 89) hinzu und titriert mit der zu prüfenden Lauge bis zur Rotfärbung; diese Bestimmung ist mindestens noch einmal mit frisch abgewogener Oxalsäure zu wiederholen. Die Richtigstellung der Lauge erfolgt dann in ähnlicher Weise, wie dies bei Herstellung der n-Salzsäure ausführlich erörtert wurde.

Beispiel: Abgewogen $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$: I. 1,976 g II. 2,3025 g
Verbraucht ccm Lauge I. 30,35 ccm II. 35,4 ccm.
Kontrolle betr. Übereinstimmung: 1,976 : 30,35 = 2,3025 : x
ber. x = 35,37 ccm.
Bei wirklich normaler Lauge sollten gemäß 63 : 1000 = 1,976 : x_1

$$x_1 = \frac{1000 \cdot 1,976}{63} = 31,37 \text{ ccm}$$

verbraucht worden sein. Hat man im Mischzylinder noch 830 ccm, so ergibt sich die erforderliche Verdünnung aus

$$30,35 : \frac{1000 \cdot 1,976}{63} = 830 : x_2$$

$$x_2 = 857,5 \text{ ccm.}$$

---

1) Normalalkalilaugen müssen in luftdicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

2) Käufliches Kalihydrat enthält regelmäßig Wasser, manchmal sogar in hohem Prozentsatze.

3) Betr. anderer „Ursubstanzen“ s. Bornträger, Z. 31. 43. 33. 713 und die Zitate S. 90.

Statt obiger Vorprüfung kann auch folgendes Verfahren benützt werden: 20 oder 25 ccm (= m) der zuerst bereiteten Lauge (mit der Pipette entnommen) werden im Becherglase mit 3 Tropfen Methylorange versetzt und mit Normalsalzsäure von sicher richtigem Gehalte (aus der Bürette) bis zur Rotfärbung titriert (Verbrauch x ccm). Wenn die geprüfte Lauge schon normal wäre, müßte $m = x$ sein; wird $m < x$ gefunden, so müssen je m ccm Lauge auf x verdünnt werden.[1])

b) Normalnatronlauge (Äqu.-G. 40,06). Man läßt 45 g reinstes NaOH[2]) im Mischzylinder in 900 ccm Wasser und verfährt wie bei a).

c) Normalsodalösung (Äqu.-G. = 53,05 g).

Spezielle Methoden der Alkalimetrie.

Bestimmung von ätzenden und kohlensauren Alkalien nebeneinander.[3])

Man bestimmt in einer Portion den Gehalt an Alkali überhaupt: Die Lösung der Substanz wird zunächst soweit verdünnt, daß 100 ccm ungefähr 1 g Metall enthalten; dann färbt man die Lösung schwach mit Methylorange (s. S. 88) und läßt Salzsäure ($\frac{1}{2}$ Normal-) zufließen bis zum Auftreten der Rotfärbung.[4])

Zu einer zweiten (am besten gleichgroßen) Portion der Substanz (in annähernd gleicher Verdünnung) gibt man so viel Chlorbariumlösung, daß sicher sämtliches CO_3 an Barium gebunden und als unlösliches Carbonat gefällt wird; nach kurzem Stehen fügt man Phenol-

1) Das gleiche Verfahren kann benützt werden, wenn man eine gerade vorrätige konzentriertere Lauge in n-Lauge verwandeln will.

2) Darst. aus Natrium: Küster, Z. anorg. **39.** 474.

3) S. auch Lunge, Ind. **4.** 348.

4) Küster, Z. anorg. **13.** 141, empfiehlt, bei Gegenwart von Carbonaten als Endreaktion denjenigen Farbenton gelten zu lassen, welchen eine zum Vergleiche bereitete, ebenso konzentrierte, rein wäßrige Lösung des Farbstoffs bei anhaltendem Durchleiten von Kohlendioxyd annimmt.

phtaleïn als Indikator hinzu und titriert direkt in der trüben Flüssigkeit unter beständigem Umrühren und **langsam** mittelst $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure auf farblos. Die erste Titration ergibt die Menge des gesamten Alkalis, die zweite jene des Metalloxydhydrats, aus der Differenz kann also die Menge des Carbonats berechnet werden. [1])

Beispiel: Eine Natronlauge soll auf ihren Gehalt an NaOH und CO_3Na_2 untersucht werden. 10 ccm derselben, verdünnt auf 100, verbrauchen mit Methylorange als Indikator 43,9 ccm $\frac{1}{2}$-n-Salzsäure; bei der Titration einer 2. Portion von 10 ccm der Lauge unter Benützung von Chlorbarium und Phenolphtaleïn nach obiger Vorschrift werden verbraucht 40,9 ccm der $\frac{1}{2}$-n-Säure. Die Mengen von NaOH und CO_3Na_2 in 10 ccm der Lauge ergeben sich dann aus

$$\text{ccm } \tfrac{1}{2}\text{-n-Säure} : \tfrac{1}{2}\,\text{NaOH}$$
$$1000 : 20{,}03 = 40{,}9 : x$$
$$x = 0{,}8192 \text{ g NaOH}$$
$$\text{ccm } \tfrac{1}{2}\text{-n-Säure} : \tfrac{1}{2} \cdot \frac{CO_3Na_2}{2}$$
$$1000 : 26{,}525 = (43{,}9 - 40{,}9) : y$$
$$y = 0{,}0796 \text{ g } CO_3Na_2.$$

Bestimmt man dann noch das spez. Gewicht der Lauge, so lassen sich auch die Gewichtsprozente beider Bestandteile ermitteln.

Bestimmung von doppeltkohlensauren Alkalien neben einfachkohlensauren. [2])

Von der passend verdünnten [vergl. S. 93] Lösung der Substanz bringt man einen mit der Pipette abgemessenen Teil in einen Kolben, fügt dann einige Tropfen Methylorange hinzu und titriert mit $\frac{1}{2}$-n-Salzsäure das Gesamtalkali. (Verbrauch = a ccm.) Eine zweite gleich große Probe wird mit a ccm $\frac{1}{2}$ n-Lauge (carbonatfrei!) versetzt (wodurch $CO_3HMe \rightarrow CO_3Me_2$); dann gibt man (unter Benützung von Winklers Methode S. 93)

---

1) Winkler, Maßanalyse. — Küster, Z. anorg. **13.** 127. — Lunge, Z. ang **1897. 41.** — Sörensen und Andersen, Z. **47.** 279. — S. auch Warder, News **43.** 228.

2) Siehe außerdem Lunge, Ind. **4.** 369.

eine zur Fällung von sämtlichem CO_3 genügende Menge von $Ba\,Cl_2$ sowie einige Tropfen Phenolphtalëin hinzu und titriert mit ½-n-Salzsäure unter beständigem Umrühren und l a n g s a m bis zur Entfärbung (Verbrauch b ccm); folglich wurden (a—b) ccm ½-n-Lauge vom Bicarbonat verbraucht; dessen Menge (M o l.-G. = M) ergibt sich also aus

$$1000 : \tfrac{1}{2} \cdot M = (a - b) : x$$

und die des ursprünglich vorhandenen neutralen Carbonats ($CO_3\,Me_2$; M o l.-G. = M_1) aus

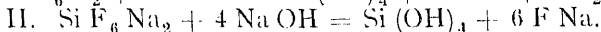
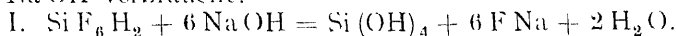
$$1000 : \frac{1}{2} \cdot \frac{M_1}{2} = (a - (a - b)) : y$$

oder einfacher $1000 : \frac{M_1}{4} = b : y.$

Alkalimetrische Bestimmung von Kieselfluorwasserstoff und Kieselfluoralkali.

Kieselfluorwasserstoff ($Si\,F_6\,H_2$) ist eine starke Säure; auch ihre Alkalisalze reagieren (infolge von Hydrolyse) sauer, sie werden aber durch Zufuhr von Hydroxylionen namentlich beim Erhitzen leicht zersetzt unter Abscheidung von Kieselsäure, so daß 1 Mol. $Si\,F_6\,H_2$ (I) unter diesen Bedingungen 6 Mol. $Na\,OH$ (oder KOH), und 1 Mol. $Si\,F_6\,Na_2$ (II) 4 Mol. $Na\,OH$ verbraucht:

I. $Si\,F_6\,H_2 + 6\,Na\,OH = Si\,(OH)_4 + 6\,F\,Na + 2\,H_2O.$

II. $Si\,F_6\,Na_2 + 4\,Na\,OH = Si\,(OH)_4 + 6\,F\,Na.$

Man verwendet als Indikator Phenolphtalëin und titriert unter Erwärmen auf dem Wasserbade je nach der Menge der zu bestimmenden Substanz mit n- oder ½- oder $\frac{1}{10}$-n-Lauge bis zur bleibenden Rotfärbung.[1])

Alkalimetrische Bestimmung des Ammoniums in Ammonsalzen.

Die Substanz wird in den Kolben A des Destillierapparates[2]) (Fig. 28) gebracht und mit Wasser verdünnt, die Vorlage B mit einem g e n a u abgemessenen

[1]) Nach Sahlbom und Hinrichsen, B. **39.** 2609. – S. übrigens auch Schucht und Möller, B. **39.** 3693

[2]) Quecksilberventil zum Apparate: Pregl, Z. **38.** 166.

Volumen Normalsäure (in genügendem Überschusse) beschickt. Dann wird in A überschüssige Alkalilauge gegeben, die Verbindung zwischen den einzelnen Teilen des Apparates r a s c h hergestellt und die Mischung in A zum Kochen erhitzt, während die an C befestigte gebogene Röhre in die Säure eintaucht. Nach $\frac{1}{2}$-stündigem Kochen ist in der Regel sämtliches Ammoniak überdestilliert. Hierauf lüftet man den Stopfen auf A, löst die Verbindung zwischen dem birnförmigen Aufsatze

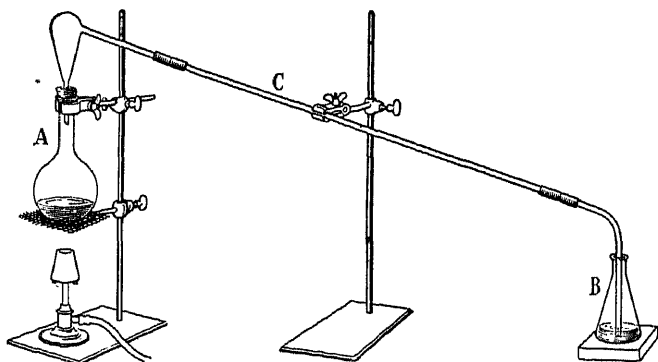



Fig. 28.

und C, spült C und die anstoßende abwärts gebogene Röhre innen, letztere endlich auch außen nach B hin ab und mißt den Überschuß der Säure in B durch Normallauge zurück unter Anwendung von L a c k m u s - t i n k t u r als Indikator. Wurden a ccm Normalsäure verwendet und b ccm Normalalkali verbraucht, so berechnet sich NH_4 (x) aus

$$1000 : 18{,}04 = (a - b) : x.$$

Alkalimetrische Bestimmung von kohlensauren alkalischen Erden.

Zur völligen Auflösung der in Wasser unlöslichen kohlensauren alkalischen Erden ist ein Ü b e r s c h u ß

von Säure nötig, weshalb man sie nur durch Restanalyse bestimmen kann. Man versetzt eine abgewogene Menge derselben zuerst mit Wasser, dann (vorsichtig!) mit einer genau abgemessenen Menge überschüssiger Normalsalzsäure, befördert durch gelindes Erwärmen die Auflösung, sowie das Austreiben der Kohlensäure, fügt 3 Tropfen Phenolphtaleïn (S. 89) hinzu und bestimmt den Überschuß der Säure durch Normalalkali. Aus den erhaltenen Ablesungen kann dann die Menge des Carbonats berechnet werden. [1])

Dritte Gruppe.

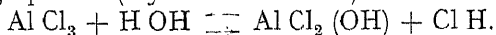
ALUMINIUM, CHROM, ZINK, MANGAN, EISEN, NICKEL, KOBALT, (TITAN, URAN, BERYLLIUM, ZIRKONIUM, THORIUM, YTTRIUM, ERBIUM, CER, LANTHAN, DIDYM, NIOBIUM, TANTAL, INDIUM, THALLIUM).

Die Metalle dieser Gruppe als Kationen werden aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium gefällt. Aluminium und Chrom (sowie die Mehrzahl der seltenen Metalle) fallen hiebei als Oxydhydrate, die übrigen Metalle als Schwefelverbindungen aus. — Durch Schwefelwasserstoff werden sie bei Gegenwart von Mineralsäuren nicht gefällt. — Die vollständige Fällung der Schwefelverbindungen (wie auch einzelner Oxydhydrate durch Ammoniak) wird meist wesentlich befördert durch reichlichen Zusatz von Salmiak: Die lösliche „Hydrosol"-Form des Niederschlages geht über in das unlösliche „Hydrogel".

Manche (der Zusammensetzung nach) neutrale Salze der Metalle, welche in diese und die folgende

1) S. auch Stutzer und Hartleb, Z. ang. 1899. 448 und Schütte, ibid. 854.

:uppe gehören, reagieren sauer:[1]) Die betr. Salze sind der Lösung zum Teil in freie Säure und basisches ılz gespalten (h y d r o l i s i e r t) z. B.

$$Al\,Cl_3 + H\,OH \rightleftarrows Al\,Cl_2\,(OH) + Cl\,H.$$

Aluminium. Al.

(At. G. 27,1.)

Zinnweißes Metall (spez. G. des gegossenen Metalls 56, des gehämmerten 2,67); (Schmp. 657 ⁰). ($Al\,Cl_3$ [2]) Aluminiumchlorid; $Al_2\,O_3$ = Tonerde.)

Reaktionen

ıf trockenem Wege:

Befeuchtet man eine geglühte, mit Soda versetzte onerdeverbindung mit einer verdünnten Lösung von lpetersaurem Kobaltoxydul und glüht die Mischung ıf Kohle vor dem Lötrohr, so entsteht eine blaue asse (Thenard's Blau). Größere Mengen von anderen etalloxyden modifizieren oder verhindern die Färbung. 'riphosphate der alkalischen Erden geben die gleiche eaktion.)

ıf nassem Wege (Versuchslösung $Al\,Cl_3$ od. $Al_2\,(SO_4)_3$):

Kali- oder Natron-Hydrat: weißer, gallertartiger iederschlag von Tonerdehydrat ($Al\,(OH)_3$), leicht lösch in Mineralsäuren, sowie im Überschuß des Fällungsittels;[3]) im letzteren Falle entsteht ein lösliches Alu-

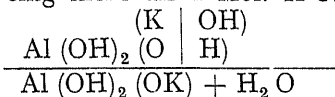
---

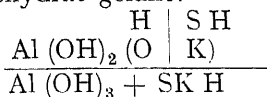
1) Nachweis freier Mineralsäuren in den Lösungen dieser ılze oder bei Gegenwart organ. Säuren: W. v. Miller, B. **11.** 0 und O. Miller, B. **16.** 1991. — Proctor, Z. **24.** 236. — Gigli, g. **23.** R. 301.

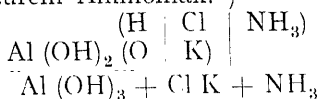
2) Die f r ü h e r gebräuchliche Formel $Al_2\,Cl_6$ ist nicht mehr ılässig. (Werner, Z. anorg. **15.** 37. — Müller, C. r. **118.** 644.)

3) Enthält die Aluminiumlösung auch Magnesium, so wird i Zusatz von Kalilauge Magnesiumaluminat gefällt, welches in berschüssiger Kalilauge unlöslich ist, beim Kochen mit Chlormmonium aber in lösliches Chlormagnesium und in unlösliches lonerdehydrat zerlegt wird.

minat; zur Herstellung einer klaren Lösung genügt der Zusatz von wenig mehr als 1 Mol. K OH:[1])

$$\begin{array}{r|l} (K & OH) \\ Al(OH)_2(O & H) \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Al(OH)_2(OK) + H_2O} \end{array}$$

Durch Kochen wird eine solche Aluminatlösung nicht verändert; sättigt man sie mit Schwefelwasserstoff, so wird Tonerdehydrat gefällt:

$$\begin{array}{r|l} H & SH \\ Al(OH)_2(O & K) \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Al(OH)_3 + SKH} \end{array}$$

Auch vorsichtiger Zusatz von Salzsäure fällt Tonerdehydrat, das sich aber in überschüssiger Säure unter Bildung von Chloraluminium wieder auflöst. Eine vollständige Fällung erreicht man durch Kochen der alkalischen Lösung mit überschüssigem Chlorammonium oder kohlensaurem Ammoniak.[2])

$$\begin{array}{r|c|l} (H & Cl & NH_3) \\ Al(OH)_2(O & K) & \\ \hline \multicolumn{3}{c}{Al(OH)_3 + ClK + NH_3} \end{array}$$

Das Tonerdehydrat zerfällt beim Glühen in Aluminiumoxyd[3]) und Wasser.

Ammoniak (NH_4OH): Ausscheidung von Tonerdehydrat, etwas löslich in viel überschüssigem Ammoniak; die vollständige Fällung wird befördert durch das Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks, namentlich aber

1) S. auch Hantzsch, Z. anorg. **30.** 297.

2) Bei der Prüfung auf Aluminium mittelst dieses Verfahrens beachte man, daß Alkalilauge Glas angreift und bei der Aufbewahrung in Glasflaschen aus diesen (neben Kieselsäure) Aluminium aufnimmt.

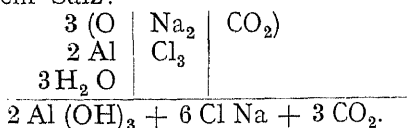
3) Stark geglühtes Aluminiumoxyd ist in verdünnten Säuren unlöslich: man kann es in lösliches Sulfat verwandeln 1) durch Digestion mit konzentrierter Schwefelsäure (3 T. Schwefelsäure, 1 T. Wasser) im Wasserbade oder rascher 2) durch Schmelzen mit SO_4HK im Platintiegel, wobei SO_3 wirksam wird:

$$2\,SO_4HK \rightarrow S_2O_7K_2 \rightarrow SO_3 + SO_4K_2.$$

Anwendung von KFH: Deussen, Z. anorg. **44.** 423.

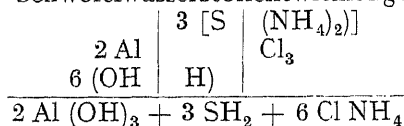
durch die Gegenwart von Salmiak (s. Einleitung S. 97). Manche organische Säuren, z.B. Weinsäure und Citronensäure, verhindern die Fällung. [Wahrscheinlich Bildung komplexer Metallverbindungen, wobei das Aluminium mit dem alkoholischen Hydroxyl der organischen Säuren in Reaktion getreten ist, aslo dem Anion angehört z. B. $[C_4 H_2 O_6 (Al OH)] (NH_4)_2$.][1])

Kohlensaures Natrium oder Kalium: unter Entwicklung von Kohlendioxyd weißer, gallertartiger Niederschlag von Oxydhydrat, vermischt mit basisch kohlensaurem Salz:

$$\begin{array}{r|l|l} 3\,(O & Na_2 & CO_2) \\ 2\,Al & Cl_3 & \\ 3\,H_2O & & \\ \hline \end{array}$$
$$2\,Al\,(OH)_3 + 6\,Cl\,Na + 3\,CO_2.$$

Kohlensaures Ammoniak: ebenso.[2]) Weinsäure verhindert die Fällung.

Kohlensaures Barium, $(CO_3 Ba)$, fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Aluminium als Oxydhydrat (vergl. kohlensaure Alkalien).

Schwefelammonium $[S(NH_4)_2]$[3]): vollständige Fällung unter Schwefelwasserstoffentwicklung:

$$\begin{array}{r|c|l} & 3\,[S & (NH_4)_2)] \\ 2\,Al & & Cl_3 \\ 6\,(OH & H) & \\ \hline \end{array}$$
$$2\,Al\,(OH)_3 + 3\,SH_2 + 6\,Cl\,NH_4$$

Manche organische Säuren verhindern die Fällung.

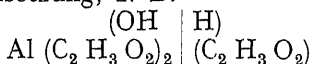
---

1) S. hiezu Kahlemberg, Z. phys. **17.** 577, andererseits Roszkowski, Z. anorg. **14.** 1.

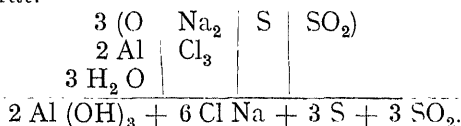
2) Nach Barth, Ann. **202.** 372, enthält der Niederschlag auch Ammoniak.

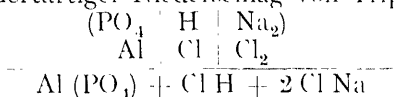
3) Sättigt man wäßriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erhält man Ammonsulfhydrat $SH\,NH_4$; setzt man zu diesem noch ebensoviel Ammoniak als ursprünglich genommen wurde, so erhält man Schwefelammonium von der Formel $S\,(NH_4)_2$. — Das als Reagens benützte Schwefelammonium besteht in der Regel aus Mehrfach-Schwefel-Ammonium $S_x\,(NH_4)_2$, welches durch Säuren zersetzt wird in Ammonsalz und Schwefelwasserstoff unter Ab-

Essigsaures Natrium ($C_2 H_3 O_2 Na$) erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur leicht lösliches, neutrales essigsaures Aluminium ($Al (C_2 H_3 O_2)_3$), welches beim Kochen mit Wasser vollständig zersetzt wird unter Ausscheidung von unlöslichem basisch essigsaurem Salz von wechselnder Zusammensetzung, z. B.

$$\begin{array}{r|l} (OH & H) \\ Al (C_2 H_3 O_2)_2 & (C_2 H_3 O_2) \end{array}$$

Beim Glühen des Niederschlages hinterbleibt Aluminiumoxyd.

Thioschwefelsaures Natrium ($S_2 O_3 Na_2$): beim Kochen vollständige Fällung des Aluminiums als Tonerdehydrat.

$$\begin{array}{r|l|c|l} 3\,(O & Na_2 & S & SO_2) \\ 2\,Al & Cl_3 & & \\ 3\,H_2 O & & & \\ \hline \end{array}$$
$$2\,Al (OH)_3 + 6\,Cl\,Na + 3\,S + 3\,SO_2.$$

Phosphorsaures Natrium ($PO_4 HNa_2$): in neutraler Lösung gallertartiger Niederschlag von Triphosphat:

$$\begin{array}{r|c|l} (PO_4 & H & Na_2) \\ Al & Cl & Cl_2 \\ \hline \end{array}$$
$$Al (PO_4) + Cl\,H + 2\,Cl\,Na$$

leicht löslich in überschüssigen Mineralsäuren und in Kalilauge, sehr wenig löslich in Essigsäure. Aus der kalischen Lösung wird durch Chlorammonium ein Gemisch von Tonerdehydrat und Phosphat, durch Chlorbarium und Baritwasser nur die Phosphorsäure gefällt.

Schwefelsaures Kalium bildet in konzentrierten Aluminiumsalzlösungen sogleich oder nach einiger Zeit einen kristallinischen Niederschlag (Oktaëder) von Alaun ($Al (SO_4)_2 K \cdot 12\,H_2 O$).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Aluminiumoxyd ($Al_2 O_3$).

scheidung von Schwefel. Flüssigkeiten, welche freie Säuren enthalten, sind deshalb vor dem Zusatz des Schwefelammoniums mit Ammoniak zu neutralisieren

Aluminiumoxyd (Al_2O_3) wird erhalten durch Glühen
1) von Aluminiumoxydhydrat,
2) von basisch essigsaurem Aluminium,
3) von Aluminiumsalzen mit anderen organischen Säuren.

ad 1) Abscheidung des Aluminiums als Oxydhydrat:

a) Man setzt zu der Lösung[1]) eine ziemliche Menge Chlorammonium (s. S. 97), erhitzt dann zum Kochen, fügt Ammoniak in geringem Überschuß hinzu, vertreibt die Hauptmenge des letzteren durch Erhitzen,[2]) dekantiert nach dem Absitzen des Niederschlages die klare Flüssigkeit durch ein Filter, wiederholt das Dekantieren mehrmals und wäscht schließlich den Niederschlag auf dem Filter mit kochendem Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wird geglüht[3]) und gewogen.

b) Man versetzt mit Salmiak und einem Überschuß von Schwefelammonium, läßt bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, dekantiert dann und behandelt den Niederschlag wie bei (a).

c) Zu der neutralen Aluminiumsalzlösung, welche in 50 ccm nicht mehr als 0,1 g Aluminium enthalten soll, gibt man überschüssiges Natrium-Thiosulfat und kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefeldioxyd riecht. Der hiedurch erhaltene Niederschlag wird wie bei (a) behandelt.

---

1) Organische Substanzen, welche die Fällung des Aluminiums verhindern würden, müssen zuerst durch Eindampfen und Glühen (nötigenfalls unter Zusatz von Salpeter und Soda) zersetzt werden. — Auch Fluor (stammend aus der Aufschließung von Silikaten durch FH) beeinträchtigt die Fällung: Hinrichsen, Z. anorg. 58. 83.

2) Bei zu langem Kochen entsteht infolge der Dissociation des Salmiaks Salzsäure, welche einen entsprechenden Teil des Niederschlages wieder auflöst.

3) Der zu glühende Niederschlag darf kein Chlorammonium enthalten, da sonst leicht flüchtiges Chloraluminium gebildet wird,

d) Aluminiumsalze sind nach S. 98 in möglichst säurefreier Lösung immer zum Teil hydrolysiert, enthalten also deshalb freie Säuren; nimmt man letztere irgendwie weg, so geht namentlich beim Erwärmen die Hydrolyse weiter und es entsteht schließlich Al $(OH)_3$. Zur Bindung der Säure kann ein Gemenge von JK und JO_3 K dienen:

$$5\,JK + JO_3K + 6\,Cl\,H = 6\,Cl\,K + 6\,J + 3\,H_2O.$$

Das Al $(OH)_3$ fällt dabei in wesentlich dichteren Flocken aus als bei den Methoden a) bis c), ist also leichter filtrierbar; das gebildete Jod wird durch Zusatz von Natriumthiosulfat beseitigt:

Zu der möglichst neutralen Aluminiumsalzlösung gibt man eine Mischung von gleichen Teilen 25-proz. Jodkalium- und gesättigter (7-proz.) Kaliumjodat-Lösung, dann nach 5 Minuten eine 20-proz. Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung. Erhält man hierauf bei neuem Zusatze einer kleinen Menge Jodid-Jodat-Mischung nicht nochmals eine Ausscheidung von Jod, so fügt man noch wenig überschüssiges Thiosulfat (30 Tropfen) hinzu und erwärmt ½ Stunde auf dem Wasserbade. Der flockige Niederschlag wird schließlich auf weitporigem Filter mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht.[1])

ad 2) Abscheidung des Aluminiums als basisch essigsaures Salz.

Die mit kohlensaurem Natrium neutralisierte Lösung wird mit überschüssigem essigsaurem Natrium gekocht, der Niederschlag abfiltriert, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.[2])

Trennungen.

Aluminium, die alkalischen Erden und Alkalien.

1) Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung

1) Stock, B. **33.** 548. — Die Gegenwart von Borsäure stört nicht, wohl aber die von Phosphorsäure und viel Kaliumsulfat.

2) Maßanal. Best. s. Bayer, Z. **24.** 254. — **25.** 180. 183.

mit Chlorammonium und erhitzt zum Kochen, bis alle Luft und mit dieser alle Kohlensäure ausgetrieben ist; hierauf fügt man Ammoniak in geringem Überschusse hinzu und kocht kurze Zeit. Das Aluminium ist als Oxydhydrat im Niederschlage, die übrigen Metalle bestimmt man im Filtrate nach früheren Angaben.

2) Man fällt das Aluminium bei Gegenwart von Salmiak mit Schwefelammonium.

Beispiele von Aluminium-Verbindungen.

Kalialaun ($Al(SO_4)_2K \cdot 12H_2O$), Korund (Al_2O_3), Wavellit ($(AlOH)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O$), Kryolith ($AlF_6Na_3$), Beauxit ($Al_2O(OH)_4$), Ultramarin.

In der Natur finden sich außerdem: Feldspat, Granat, Glimmer, Kaolin, Ton usw.

Chrom. Cr.

(At. G. 52,1.)

Hellgraues, kristallinisches, glänzendes Pulver oder fast zinnweiße, mikroskopische Rhomboëder (spezifisch. Gew. 6,9). (Schmp. 1515°.)[1]

Reaktionen.

Die häufiger vorkommenden Chromverbindungen lassen sich entweder ableiten von dem Chromoxyd, Cr_2O_3, oder von der Chromsäure, CrO_4H_2; die ersteren enthalten das Metall als Kation $Cr^{\cdots}$, bei den letzteren gehört es zum Anion CrO_4'' (oder Cr_2O_7'').

a) Reaktionen der Chromoxydverbindungen

auf trockenem Wege:

Die Chromoxydverbindungen färben die Phosphorsalz- und die Boraxperle[2]) in der Oxydations- wie auch in der Reduktionsflamme grün.

---

1) Lewis, Ztg. **26.** R. 195.

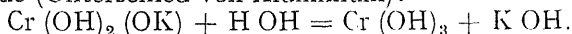
2) Das „Phosphorsalz" hat die Zusammensetzung $PO_4HNH_4Na \cdot 4H_2O$. Beim Erhitzen geht es unter Verlust von Wasser und

Schmilzt man eine Chromoxydverbindung mit Natriumsuperoxyd oder Salpeter und Soda, so erhält man eine gelbe Schmelze von chromsaurem Alkali, welches sich in Wasser mit gelber Farbe löst.

auf nassem Wege (Versuchslösung $Cr_2(SO_4)_3$ oder $Cr(SO_4)_2K$):

Die Lösungen der Chromoxydsalze sind grün oder violett gefärbt.

Kalihydrat oder Natronhydrat: grüner gallertartiger Niederschlag von Chromoxydhydrat ($Cr(OH)_3$), leicht löslich in Mineralsäuren, sowie im Überschusse des Fällungsmittels:[1]) im letzteren Falle entsteht Chromoxydkali, $Cr(OH)_2(OK)$[2]) (vergl. S. 99); durch anhaltendes Kochen der stark verdünnten kalischen Lösung wird sämtliches Chrom gefällt, wenn kein allzugroßer Überschuß von Alkali angewendet wurde (Unterschied von Aluminium):

$$Cr(OH)_2(OK) + HOH = Cr(OH)_3 + KOH.$$

Gegen Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Chlorammonium und kohlensaures Ammoniak verhält sich die kalische Chromlösung ganz wie die Lösung des Kalialuminats. Das Chromhydroxyd geht durch Glühen in Chromoxyd über. Das durch Glühen in verdünnten

Ammoniak über in metaphosphorsaures Natrium, PO_3Na. Der wasserfreie Borax hat die Formel $B_4O_7Na_2$. Beide Verbindungen bilden, im Öhr eines Platindrahtes geschmolzen, farblose, glasartige Perlen, welche beim Erhitzen Metalloxyde aufzulösen vermögen, das metaphosphorsaure Natrium unter Bildung von Orthophosphaten, der Borax unter Bildung von metallreicheren Boraten. Durch gewisse Metalloxyde erhalten diese Perlen ganz bestimmte Farben, die aber bei ein und demselben Metalloxyd verschieden sein können, je nachdem man in der Oxydations- oder Reduktionsflamme erhitzt und je nachdem die Perle noch heiß oder schon erkaltet ist. (Empfindlichkeit der Perlproben: Lutz, Z. **47.** 1.)

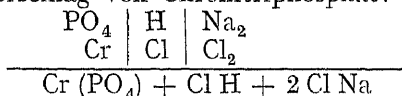
1) Bei Gegenwart von Zink oder Magnesium enthält der durch Kalihydrat erzeugte Niederschlag Cr_2O_4Zn oder Cr_2O_4Mg; beide Verbindungen sind in überschüssigem Kalihydrat unlöslich und verhalten sich zu Chlorammonium wie Aluminiummagnesiumoxyd. (s. S. 98 Anm.)

2) Andere Erklärung: Fischer und Herz, Z. anorg. **31.** 354.

Säuren unlöslich gewordene Chromoxyd wird durch Schmelzen mit Salpeter und Soda in lösliches chromsaures Alkali verwandelt (Formeln entwickeln!).

Ammoniak **Kohlensaure Alkalien** **Kohlensaures Barium** **Schwefelammonium** **Thioschwefelsaures Natrium**	analog dem Aluminium.

Phosphorsaures Natrium: schmutzig grüner, amorpher Niederschlag von Chromtriphosphat:

$$\frac{\begin{array}{c|c|c} PO_4 & H & Na_2 \\ Cr & Cl & Cl_2 \end{array}}{Cr\,(PO_4) + Cl\,H + 2\,Cl\,Na}$$

löslich in Mineralsäuren und Kalilauge, sowie in einem Überschusse von k a l t e r Essigsäure. Beim Kochen der letzteren Lösung entsteht aber wieder ein Niederschlag.

Essigsaures Natrium: bei Abwesenheit von Aluminium und Eisen k e i n e Fällung; bei Gegenwart dieser Metalle fällt auch Chrom mit denselben beim Kochen aus; andererseits kann aber auch (je nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen) mit dem Chrom ein Teil des Eisens oder Aluminiums gelöst bleiben.[1])

O x y d a t i o n d e r C h r o m o x y d v e r b i n d u n g e n.

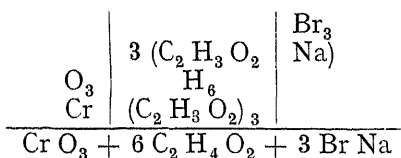
Zur Überführung von Chromoxydverbindungen in solche der Chromsäure sind immer auf 2 At. Chrom 3 At. O nötig: $Cr_2\,O_3 + 3\,O \rightarrow 2\,Cr\,O_3$.

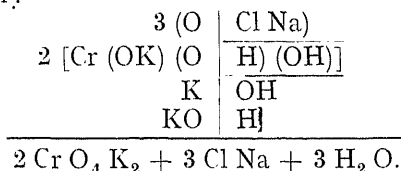
Betreffs der Oxydation durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd oder Salpeter s. Reaktion auf trockenem Wege.

Brom oxydiert neutrale Chromoxydsalze, deren Lösung mit essgisaurem Natrium versetzt wurde, also Chromacetat enthält, beim Erwärmen zu Chromsäure:

---

1) S. Reinitzer, M. f. Ch. **3.** 249. — Mayer, B. **22.** 2627.

$$\begin{array}{c|c|l} & & Br_3 \\ & 3\,(C_2H_3O_2 & Na) \\ O_3 & H_6 & \\ Cr & (C_2H_3O_2)_3 & \\ \hline \multicolumn{3}{c}{CrO_3 + 6\,C_2H_4O_2 + 3\,BrNa} \end{array}$$

Unterchlorigsaures oder unterbromigsaures Alkali (Cl O Na, Br O Na) [also auch Brom + Alkalilauge], sowie **Wasserstoffsuperoxyd** führen Chromoxyd in alkalischer Lösung beim Erhitzen leicht in chromsaures Alkali über:

$$\begin{array}{r|l} 3\,(O & Cl\,Na) \\ 2\,[Cr\,(OK)\,(O & H)\,(OH)] \\ K & OH \\ KO & H \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,CrO_4K_2 + 3\,Cl\,Na + 3\,H_2O.} \end{array}$$

Bleihyperoxyd (PbO_2): unter gleichen Bedingungen ebenso: das bei der Reaktion entstehende Bleioxyd löst sich als Bleioxydkali auf (s. später bei Pb). Beim Ansäuern der filtrierten, gelben Lösung mit Essigsäure fällt chromsaures Blei aus (Formeln entwickeln!).

b) Reaktionen der Chromsäure und ihrer Salze[1]).

Die wässerigen Lösungen der einfach chromsauren Salze (der neutralen Salze) sind gelb, die der doppelt chromsauren Salze (Anhydride der nicht existenzfähigen sauren chromsauren Salze) sind rot gefärbt; die gelben Lösungen enthalten CrO_4'', die roten Cr_2O_7''. Durch starke Säuren wird aus sämtlichen Chromaten die starke Dichromsäure ($Cr_2O_7H_2$) frei gemacht. [2])

Essigsaures Blei ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) erzeugt in den Lösungen der chromsauren Salze gelben, kristallinischen

1) Versuchslösung: CrO_4K_2 und $Cr_2O_7K_2$.
2) Ostwald, Z. phys. **2.** 78, bestätigt durch Spitalsky, Z. anorg. **54.** 265.

Niederschlag von chromsaurem Blei ($Cr O_4 Pb$)[1] sehr wenig löslich in Wasser und in Essigsäure, löslich in viel Salpetersäure und in Kalilauge, in letzterer unter Bildung von einfach chromsaurem Kalium ($Cr O_4 K_2$) und Bleioxydkali; aus der Lösung in Kalilauge wird durch Essigsäure wieder chromsaures Blei ausgeschieden.

Chlorbarium: gelber Niederschlag von chromsaurem Barium ($Cr O_4 Ba$), sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Salzsäure und Salpetersäure, unlöslich in essigsaurem Ammoniak und in stark verdünnter Essigsäure.

Salpetersaures Silber ($NO_3 Ag$) gibt mit einfach chromsaurem Kalium einen braunroten Niederschlag ($Cr O_4 Ag_2$), mit doppelt chromsaurem Kalium eine rotbraune Fällung ($Cr_2 O_7 Ag_2$); beide Niederschläge sind in Wasser sehr wenig, in Salpetersäure schwer, in Ammoniak dagegen leicht löslich. Doppelt chromsaures Silber wird durch heißes Wasser zerlegt in $Cr O_4 Ag_2$ und $Cr O_3$.

Salpetersaures Quecksilberoxydul [$(N O_3)_2 Hg_2$]: braunroter, kristallinischer Niederschlag ($Cr O_4 Hg_2$), löslich in Salpetersäure; er zerfällt beim Glühen in Quecksilber, Sauerstoff und Chromoxyd.

Wasserstoffhyperoxyd ($H_2 O_2$). Bringt man in eine angesäuerte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd einen Tropfen einer Chromatlösung, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend blau; beim Schütteln der Flüssigkeit mit alkoholfreiem Äther wird dieser blau gefärbt;[2] durch einen Überschuß von chromsaurem Salz verschwindet die Färbung.

Reduktion der Chromsäure und ihrer Salze.

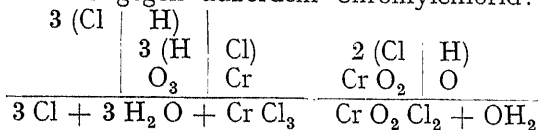
Allgemein: $[2 Cr O_3 — 3 O] \rightarrow Cr_2 O_3$; vergl. S. 106.

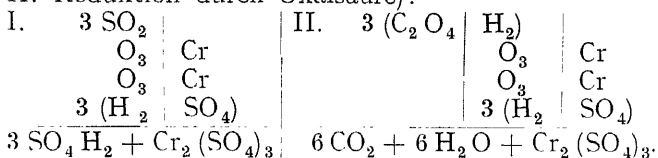
---

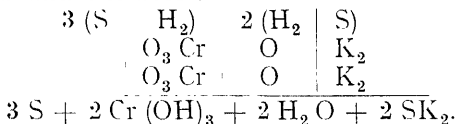
1 S. hiezu Schulerud, J. pr. (2) **19.** 36 u. Autenrieth B. **35.** 2057.

2) Nach Riesenfeld, B. **38.** 3585 enthält der Äther Überchromsäure: $Cr O_8 H_3$.

Konzentrierte Salzsäure entwickelt beim Erwärmen aus den Lösungen chromsaurer Salze Chlor, aus festen Chromaten dagegen außerdem Chromylchlorid:[1])

$$\begin{array}{l|l|l}
3\,(Cl & H) & \\
 & 3\,(H & Cl) \\
 & O_3 & Cr \\
\hline
\multicolumn{3}{c}{3\,Cl + 3\,H_2O + Cr\,Cl_3}
\end{array}
\qquad
\begin{array}{r|l}
2\,(Cl & H) \\
Cr\,O_2 & O \\
\hline
\multicolumn{2}{c}{Cr\,O_2\,Cl_2 + OH_2}
\end{array}$$

Schweflige Säure, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff und andere Reduktionsmittel, namentlich viele organische Substanzen wie Oxalsäure, Alkohol etc. reduzieren bei Gegenwart von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure die Chromsäure, wobei die rote Farbe der Lösung in Grün übergeht (I. Reduktion durch schweflige Säure, II. Reduktion durch Oxalsäure):

$$\text{I.}\quad
\begin{array}{r|l}
3\,SO_2 & \\
O_3 & Cr \\
O_3 & Cr \\
3\,(H_2 & SO_4) \\
\hline
\multicolumn{2}{c}{3\,SO_4H_2 + Cr_2(SO_4)_3}
\end{array}
\qquad
\text{II.}\quad
\begin{array}{r|l|l}
3\,(C_2O_4 & H_2) & \\
 & O_3 & Cr \\
 & O_3 & Cr \\
 & 3\,(H_2 & SO_4) \\
\hline
\multicolumn{3}{c}{6\,CO_2 + 6\,H_2O + Cr_2(SO_4)_3.}
\end{array}$$

Schwefelwasserstoff reduziert auch neutrales chromsaures Salz unter Abscheidung von Chromhydroxyd und Schwefel:

$$\begin{array}{lll|l}
3\,(S & H_2) & 2\,(H_2 & S) \\
 & O_3\,Cr & O & K_2 \\
 & O_3\,Cr & O & K_2 \\
\hline
\multicolumn{4}{c}{3\,S + 2\,Cr(OH)_3 + 2\,H_2O + 2\,SK_2.}
\end{array}$$

Schwefelammonium: beim Erwärmen wird alles Chrom als Hydroxyd gefällt; der Prozeß unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch das gleichzeitige Freiwerden von Ammoniak.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Chromoxyd (Cr_2O_3), phosphorsaures Chrom (PO_4Cr), chromsaures Barium (CrO_4Ba), chromsaures Blei ($Cr\,O_4\,Pb$).

1) Autenrieth, B. 35. 2064.

Chromoxyd (Cr_2O_3) erhält man durch Glühen
1) von Chromoxydhydrat,
2) von chromsaurem Quecksilberoxydul,
3) von Chromoxydsalzen mit flüchtigen Sauerstoffsäuren oder organischen Säuren.

ad 1) Abscheidung des Chroms als Oxydhydrat.

a) Aus löslichen Chromoxydverbindungen fällt man das Chrom durch Ammoniak oder Schwefelammonium oder durch Kaliumjodid-jodat[1]) wie das Aluminium (S. 102).

b) Lösliche chromsaure Salze verwandelt man durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol[2]) in Chromchlorid, verjagt den überschüssigen Alkohol, ferner Aldehyd und Essigsäure und verfährt dann wie oben.

ad 2) Abscheidung des Chroms als chromsaures Quecksilberoxydul.

Liegen in Wasser lösliche, neutrale chromsaure Salze (möglichst frei von Chloriden!) vor, so fällt man mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, kocht, filtriert den Niederschlag nach dem Erkalten ab, wäscht ihn mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, trocknet und glüht ihn.

Phosphorsaures Chrom (PO_4Cr). Chromoxydsalze versetzt man in schwach saurer Lösung mit phosphorsaurem und essigsaurem Natrium: bei chromsauren Salzen fügt man außerdem noch Natriumthiosulfat hinzu. Hierauf wird gekocht bis zur völligen Entfärbung der Lösung, der Niederschlag mit kochendem Wasser oder noch besser zuerst mit

---

1) Letztere Methode eignet sich besonders zur Fällung des Chroms bei Gegenwart von Magnesium und Calcium (Stock, B. **34.** 468), sowie von Strontium (Autenrieth, B. **37.** 3885).
2) Reduktion durch Hydrazinsulfat: Herz B. **35.** 949.

essigsaurem, dann mit verdünntem salpetersaurem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.[1])

Chromsaures Barium ($Cr\,O_4\,Ba$). N e u t r a l e Lösungen chromsaurer Salze versetzt man direkt, s c h w a c h s a u r e nach Zusatz von essigsaurem Natrium, s t a r k s a u r e nach annähernder Neutralisation mit kohlensaurem Natrium heiß und tropfenweise mit essigsaurem Barium. Nach dem Erkalten wird die f a r b l o s e Flüssigkeit dekantiert, der Niederschlag auf dem Asbest-Filter (Goochtiegel) zunächst mit wenig Wasser, dann mit 50-proz. Alkohol gewaschen, getrocknet und s c h w a c h geglüht.

Chromsaures Blei ($Cr\,O_4\,Pb$). Zu der Lösung des chromsauren Salzes setzt man essigsaures Natrium, Essigsäure und neutrales essigsaures Blei. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag kann entweder nach dem Trocknen bei 100° (in welchem Falle er natürlich auf einem gewogenen Filter gesammelt werden muß) oder nach schwachem Glühen gewogen werden.

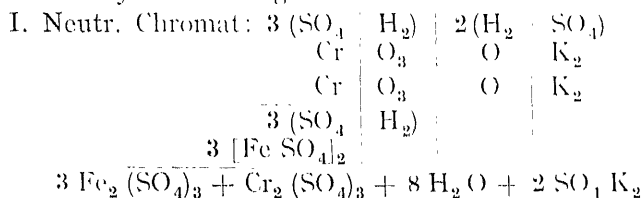
Massanalytische Bestimmung der Chromsäure.[1])

Bestimmung mittelst Eisenoxydulsalz.

a) P r i n z i p. Eisenoxydulsalz wird in saurer Lösung durch Chromsäure oder lösliche chromsaure Salze oxydiert in folgender Weise:

I. Neutr. Chromat:

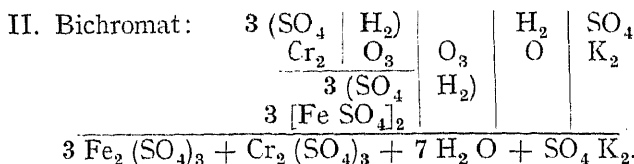
$$\begin{array}{r|l|cl} 3\,(SO_4 & H_2) & 2\,(H_2 & SO_4) \\ Cr & O_3 & O & K_2 \\ Cr & O_3 & O & K_2 \\ 3\,(SO_4 & H_2) & & \\ 3\,[Fe\,SO_4]_2 & & & \\ \hline \end{array}$$

$$3\,Fe_2\,(SO_4)_3 + Cr_2\,(SO_4)_3 + 8\,H_2O + 2\,SO_4\,K_2$$

1) Carnot, Bull. (2) **37.** 482.

1) Best. mit arseniger Säure: Reichard, Ztg. **24.** 563. — Gasometr. Best. mittelst Hydrazinsulfat: Purgotti, Gazz. **26.** 559.

II. Bichromat:

$$
\begin{array}{rl|l|l|l}
3\,(SO_4 & H_2) & & H_2 & SO_4 \\
Cr_2 & O_3 & O_3 & O & K_2 \\
\hline
3\,(SO_4 & & H_2) & & \\
3\,[Fe\,SO_4]_2 & & & & \\
\hline
\end{array}
$$

$$3\,Fe_2\,(SO_4)_3 + Cr_2\,(SO_4)_3 + 7\,H_2\,O + SO_4\,K_2.$$

Demnach entsprechen immer 6 At. Eisen 2 At. Chrom; wenn man eine bestimmte Menge Eisenoxydulsalz anwendet und nach vollendeter Oxydation die Menge des unveränderten Eisenoxyduls bestimmt, so ergibt die Differenz die dem Chrom entsprechende Eisenmenge, woraus die Menge der Chromsäure resp. des chromsauren Salzes berechnet werden kann. Das überschüssigeEisenoxydulsalz wird mittelstKaliumbichromat bestimmt (Restanalyse).

b) Maßflüssigkeit. 8,781 g frisch geschmolzenes, reines, doppeltchromsaures Kalium werden in 1 Liter Wasser gelöst: 100 ccm dieser Lösung sollen 1 g Eisen entsprechen.[1]) Als Titersubstanz benützt man schwefelsaures Eisenoxydulammoniak (s. maßanalyt. Bestg. des Eisens).

c) Indikator. Ferricyankalium, welches mit Eisenoxydulsalz einen blauen Niederschlag gibt (Tüpfelanalyse).

d) Ausführung. Man setzt zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des chromsauren Salzes eine überschüssige, aber genau abgewogene Menge von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, wodurch die Lösung eine rein smaragdgrüne Farbe erhalten muß. Behufs Bestimmung des unverändert gebliebenen Eisenoxyduls läßt man dann in der Kälte die oben erwähnte Kaliumbichromatlösung (Glashahnbürette!) zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf einer Porzellanplatte mit Ferricyankalium zusammengebracht, nicht mehr blau gefärbt wird.

---

1) Anwendbar ist natürlich auch $\frac{1}{10}$-n-Lösung mit 4,908 g $Cr_2\,O_7\,K_2$ (aequivalent 5,59 g Fe) im Liter. (Vergl. S. 35 Anm.)

Bestimmung auf jodometrischem Wege.

a) Prinzip. Chromsäure und chromsaure Salze, welche mit Salzsäure (oder Schwefelsäure) vermischt sind, scheiden aus Jodkalium Jod ab und zwar auf je 1 At. Chrom 3 At. Jod (entsprechend den 3 At. Cl S. 109). Somit kann man die Menge des Chroms berechnen, sobald das ausgeschiedene Jod bestimmt ist. Dies geschieht zumeist durch eine Lösung von Natriumthiosulfat: $2\,(S_2O_3\,Na\,Na) + 2\,J = S_4O_6\,Na_2 + 2\,J\,Na$.

Dabei verschwindet die Farbe des freien Jods allmählich. Dieser Übergang ist bei Abwesenheit von sonstigen färbenden Stoffen wegen der starken Färbekraft des Jods recht gut zu erkennen. Noch schärfer wird aber die Beobachtung, namentlich bei Gegenwart anderer gefärbter Stoffe, wie z. B. Chromoxydsalz, wenn man gegen das Ende der Titration als Indikator Stärkelösung zusetzt, welche durch freies Jod intensiv blau gefärbt wird, und wenn man dann bis zum Verschwinden der blauen Farbe titriert.

Die Jodometrie findet bei der Analyse von Substanzen, welche ähnlich wie die Chromsäure aus Salzsäure Chlor zu entwickeln vermögen (Braunstein, chlorsaure Salze usw.), ausgedehnte Anwendung und ist deshalb von großer praktischer Bedeutung.[1])

b) Maßflüssigkeit: $\frac{1}{10}$-n-Natriumthiosulfat: 25 g ($\frac{1}{10}$ M. G. = 24,83) reines, krystallisiertes Salz ($S_2O_3Na_2 \cdot 5\,H_2O$) werden in 1 Liter Wasser gelöst; die Lösung soll erst nach mindestens

1) Bunsen, der Begründer dieser Methode (Ann. **86.** 265) hatte zur Bestimmung des Jods schweflige Säure empfohlen; bequemer in der Handhabung, haltbarer und gleichzeitig zuverlässiger in den Resultaten ist aber das Natriumthiosulfat (eingeführt durch Schwarz, Anleitung zu Maßanalysen, 1853). — Allgemeines über Jodometrie: Topf, Z. **26.** 137. 277. — Jörgensen, Z. anorg. **19.** 18. — Wagner, ibid. **19.** 427.

3-tägigem Stehen in verschlossener Flasche (Veränderung durch CO_2 im Wasser!) verwendet werden.

Titerstellung mittelst Kaliumbichromat: Man wägt ca. 0,5 g reinstes bei 120° getrocknetes Kaliumbichromat in einem 100 ccm-Kolben genau ab, löst es in Wasser und füllt bis zur Marke auf. Dann bringt man in ein größeres Becherglas 1 g jodatfreies Jodkalium,[1]) fügt mittelst Bürette 20 ccm obiger Bichromatlösung und ferner 5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, schwenkt um, spritzt die Wände so mit Wasser ab, daß die Hauptmenge des letzteren über der Mischung lagert, bedeckt mit Glasplatte, läßt mindestens 5 Minuten stehen, verdünnt dann auf ca. 500 ccm, um die störende Färbung des Chromchlorids möglichst zu schwächen, und titriert jetzt mit der Thiosulfatlösung bis zur hell gelbgrünen Färbung. Nun wird wenig Stärkelösung (s. unten) zugegeben und bis zur rein grünen Farbe titriert. Der Versuch wird mit nochmals 20 ccm der Bichromatlösung in gleicher Weise wiederholt.[2])

Wurden a ccm Thiosulfat verbraucht und enthielten die verwendeten 20 ccm Bichromatlösung p g, so ist $\frac{p}{a}$ der Wirkungswert (Titer) von 1 ccm Thiosulfat in Bezug auf $Cr_2O_7K_2$ (M. G. 294,5). Gemäß $Cr_2O_7K_2 \text{ -- } 6\,J \text{ -- } 6\,S_2O_3Na_2 \cdot 5\,H_2O$ sollte bei völlig richtigem $\frac{1}{10}$-n-Thiosulfat $\frac{p}{a} = \frac{\text{M. G. } [Cr_2O_7K_2]}{6 \cdot 10 \cdot 1000}$ $= 0{,}004908$ sein und folglich 1 ccm desselben $0{,}004908 \cdot 2 \cdot \frac{52{,}1}{294{,}5} = 0{,}001737$ g Cr anzeigen.

Wenn nötig, wäre auf Grund des Resultates die Thiosulfatlösung nach S. 91 richtig zu stellen oder man benützt beim Gebrauche ihren Index (s. S. 91).

---

1) Eine Probe darf mit verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung keine Blaufärbung geben. S. Jodsäure.

2) S. hiezu Bruhns, Z. anorg. **49.** 279.

Titerstellung mittelst Jod.[1]) Man wägt in dichtschließendem Wägeglase ca. 0,4 g reines, sublimiertes Jod (s. dieses) genau ab, löst es in gesättigter Jodkaliumlösung, spült in ein Becherglas, verdünnt auf ca. 200 ccm, läßt hierauf Thiosulfat zufließen bis zur hellgelben Färbung, dann nach Zusatz von wenig Stärkelösung (s. unten) weiter bis zur Entfärbung. Für den Verbrauch von a_1 ccm Thiosulfat auf p_1 g Jod ist (analog S. 114) der Titer t von 1 ccm Thiosulfat, bezogen auf Chrom: $\frac{p_1}{a_1} \cdot \frac{52,1}{3 \cdot 126,97}$; $\frac{p_1}{a_1}$ sollte hier 0,0127, folglich t = 0,001737 sein (wie oben).

c) Indikator: Stärkelösung, welche durch Jod blau gefärbt wird. Man erhält dieselbe jetzt am bequemsten durch Auflösen von käuflicher „löslicher Stärke"[2]) in der hundertfachen Menge kochenden Wassers. Gewöhnliche Stärke verreibt man mit wenig kaltem Wasser, spült in einen Kolben, fügt 100 T. heißes Wasser hinzu, kocht kurze Zeit und filtriert. — Stärkelösung ist wenig haltbar und wird am besten jedesmal frisch bereitet. — Jodstärke wird beim Erhitzen durch Zersetzung entfärbt: alle Jodbestimmungen müssen deshalb mit völlig erkalteten Flüssigkeiten ausgeführt werden.

d) Ausführung. Man wägt 0,15—0,2 g der Analysensubstanz ab, löst sie in 20 ccm Wasser, fügt 1 g jodsäurefreies Jodkalium, gelöst in Wasser, ferner 5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und verfährt weiter genau wie bei der Titerstellung mit $Cr_2O_7K_2$. S. 114.

1) Titerstellung mittelst Kaliumbijodat: Ztg. **19.** 2. — S. ferner Ditz und Margosches, Z. ang. **16.** 317. — Raschig, ibid. **17.** 577.

2) Darstellung: Lintner, J. pr. (2) **34.** 381. — Wroblewski, Ztg. **22.** 375. — Zusammensetzung der blauen Jodstärke: Mylius, B. **20.** 688. — Roberts, B. **27.** R. 602. — Meineke, Ztg. **18.** 157. — Lonnes, Z. **33.** 409. — Küster, Ann. **283.** 360.

Trennungen.

Chrom und Aluminium. 1) Soll neben Aluminium ein lösliches Salz der Chromsäure bestimmt werden, so fällt man zuerst das Aluminium durch Ammoniak oder kohlensaures Ammon. Im Filtrate bestimmt man CrO_4'' (bei Abwesenheit von SO_4'') nach S. 111 als CrO_4Ba.

2) Chromoxydsalze oyxdiert man zunächst:

a) Man schmilzt die mit Ammoniak gefällten und getrockneten Oxydhydrate mit 2 T. Salpeter und 4 T. Soda in einem Platintiegel, bringt die Masse nach dem Erkalten mit siedendem Wasser in eine Porzellanschale, dampft mit chlorsaurem Kali und Salzsäure ein, um das bei dem Schmelzen entstandene salpetrigsaure Kalium zu zersetzen, löst den Rückstand in Wasser und verfährt dann wie oben.

b) Man sättigt die kalische Lösung der Oxyde mit Chlorgas oder erhitzt sie mit Bromwasser, wodurch das Chrom in chromsaures Alkali verwandelt und die Tonerde teilweise abgeschieden wird. Sobald die Lösung rein gelb geworden ist, verjagt man durch Erhitzen das überschüssige Halogen und fällt dann das Aluminium vollständig durch kohlensaures Ammoniak. Im Filtrate wird das Chrom wie bei (1) bestimmt.[1])

Chrom und die alkalischen Erden. Bei Gegenwart von Chromoxydverbindungen: a) Man versetzt die Lösung der Substanz in einem konischen Kolben mit Salmiak und frisch bereitetem Schwefelammonium (frei von CO_3 und SO_4!), verschließt luftdicht und filtriert nach 6—12 Stunden das Chromhydroxyd ab unter Waschen mit schwefelammoniumhaltigem Wasser. Im Filtrate sind die alkalischen Erden nach früheren Angaben zu bestimmen.

b) Zur Trennung des Chroms von Strontium, Calcium und Magnesium kann die Jodid-Jodat-Methode

---

1) S. auch Carnot, Bull. [2] **37.** 482.

S. 110 und 103 benützt werden. Chromsaure Salze werden zuerst reduziert.

Chrom und die Alkalien. Sind Chromoxydsalze vorhanden, so fällt man das Chrom direkt, sind chromsaure Salze vorhanden, nach erfolgter Reduktion mittelst Ammoniak als Oxydhydrat aus. Im Filtrate werden die Alkalien in bekannter Weise bestimmt.

Chrom, Aluminium, die alkalischen Erden und die Alkalien. Man fällt das Chrom (nötigenfalls nach vorheriger Reduktion) und Aluminium durch Ammoniak aus. Der Niederschlag enthält neben Aluminium und Chrom einen kleinen Anteil der alkalischen Erden, welche in demselben bestimmt werden müssen. Im Filtrate geschieht dies mit den alkalischen Erden und Alkalien in bekannter Weise.

Beispiele von Chrom-Verbindungen.

Chromoxyd (Cr_2O_3), Chromalaun ($Cr(SO_4)_2K \cdot 12H_2O$), Chromeisenstein (Cr_2O_3 mit FeO in wechselnder Mischung), einfach chromsaures Kalium (CrO_4K_2) doppelt chromsaures Kalium ($Cr_2O_7K_2$) usw.

Anhang.

Aufschließung des Chromeisensteins.

Der Chromeisenstein ist in Wasser und Säuren unlöslich. Seine Aufschließung (d. h. Überführung in lösliche Form) kann nach einer der folgenden Methoden bewirkt werden:

1) Man schmilzt das fein gepulverte Mineral mit 10 T. calcinierter, reiner Soda in einer Platinschale.[1]) Das Chromoxyd wird hiebei unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in lösliches chromsaures Alkali verwandelt.

2) Man schmilzt das Mineral mit 10—12 T. sauren schwefelsauren Kaliums, setzt dann das doppelte Gewicht einer Mischung von 2 T. Soda und 1 T. Salpeter hinzu und schmilzt wieder, wobei das Chrom durch den Salpeter oxydiert wird unter Bildung von chromsaurem Alkali.[2])

1) Christomanos, B. **10.** 10. 343. — S. auch Häußermann, Ztg. **15.** 1601.

2) Rose, analyt. Chemie. II. 379.

3) Man erhitzt circa 1 g des fein gepulverten Minerals mit 15—20 ccm eines Gemisches von 4 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre 3—4 Stunden auf 260—270°. Die Metalle werden hierdurch in lösliche Sulfate verwandelt.[1])

Zink. Zn.

(At.-G. 65,4.)

Bläulich weißes Metall (sp. G. 6,9—7,1). (Schmp. über 400°.)

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Zinksalze liefern mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme einen in der Hitze gelben, in der Kälte weißen, nicht flüchtigen Beschlag[2]) von Zinkoxyd.

Beim Erhitzen geglühter Zinkverbindungen mit salpetersaurem Kobalt und Soda auf Kohle vor dem Lötrohre entsteht eine grüne Masse (Rinmanns Grün);

auf nassem Wege (Versuchslösung $Zn\,Cl_2$ oder $Zn\,SO_4$):

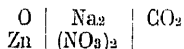
Schwefelwasserstoff: in neutraler Lösung weißer flockiger Niederschlag von Schwefelzink:[3])

$$Zn\,Cl_2 + SH_2 = Zn\,S + 2\,Cl\,H$$

---

1) Philipps, Z. **12.** 189. — S. außerdem Kayser, Z. **15.** 187. — Smith, C.-Bl. (3) **9.** 295. — Dittmar, Dingl **221.** 450. — Sell, J. soc. **35.** 292. — Pellet, Morse u. Day. Z. **22.** 83. — Reinhardt, Ztg. **13.** 430. — Donath, Kinnicut u. Patterson, Z. **29.** 596.

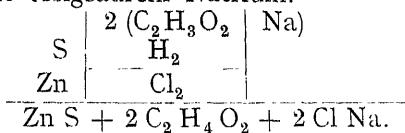
2) Durch Einwirkung von Soda auf Salze der sog. schweren Metalle bei höherer Temperatur entsteht zunächst das betreffende Metalloxyd, z. B.

O	Na_2	CO_2
Zn	$(NO_3)_2$	

welches dann durch die Kohle reduziert wird zu Metall. In manchen Fällen bleibt letzteres als Metallkorn von charakteristischen Eigenschaften (Farbe, Form, Hämmerbarkeit etc) zurück. Ist das betreffende Metall aber bei höherer Temperatur flüchtig und leicht oxydierbar, wie z. B. das Zink, so bildet das durch Oxydation der Metalldämpfe entstandene, schwer oder nicht flüchtige Metalloxyd auf der Kohle einen „Beschlag".

3) Der Niederschlag enthält (wie die Mehrzahl der Schwefelmetalle dieser Gruppe) Wasser, welches erst beim Glühen voll-

unlöslich in Wasser, leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.[1]) Zur sicheren Erzielung einer vollständigen Fällung versetzt man deshalb die neutrale oder schwach saure Lösung mit essigsaurem Natrium.

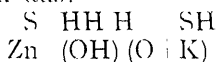
	$2\,(C_2H_3O_2$	Na)
S	H_2	
Zn	Cl_2	

$$Zn\,S + 2\,C_2\,H_4\,O_2 + 2\,Cl\,Na.$$

Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, oxydiert sich der Niederschlag leicht zu Sulfat; beim Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome wird er wasserfrei.

Schwefelammonium: ebenfalls Ausscheidung von Schwefelzink. Die völlige Abscheidung wird befördert durch die Gegenwart von Chlorammonium. [2])

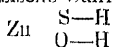
Kalihydrat oder Natronhydrat: weißer, gallertartiger Niederschlag von Zinkoxydhydrat ($Zn\,(OH)_2$), löslich in überschüssiger Lauge[3]) (Bildung von Zn (OK) (OH)). [4])

Aus der verdünnten kalischen Lösung fällt beim Kochen wieder Zinkoxydhydrat (vgl. Chrom und Kalihydrat S. 105), bei Zuführung von Schwefelwasserstoff Schwefelzink aus:

S HH H SH
Zn (OH) (O | K)

Zinkoxydhydrat ist auch löslich in Chlorammonium.

Ammoniak: in neutraler Lösung Fällung von Zinkoxydhydrat ($Zn\,(OH)_2$), löslich im Überschuß des Fällungsmittels als „Komplexverbindung" $[Zn\,(NH_3)_6]\,(OH)_2$; die Lösung verhält sich wie die kalische: Beim

ständig entweicht (Souchay, Z. **7.** 78). Demnach sind die Niederschläge wahrscheinlich basische Sulfhydrate z. B.:

$$Zn\begin{matrix}S—H\\O—H\end{matrix}$$

1) Unterschied im Gehalt an H'-Ionen: s. S. 10.

2) S. Einleitung zur 3. Gruppe S. 97.

3) Bei Abwesenheit von Chrom.

4) S. hiezu Hantzsch, Z. anorg. **30.** 302.

Kochen der verdünnten Flüssigkeit fällt Zinkoxydhydrat aus. Enthält die Zinklösung freie Säure oder Ammonsalz, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag,[1]) auch nicht beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak. (Vgl. Magnesium S. 80.)

Kohlensaures Ammoniak: weißer, gallertartiger Niederschlag von basisch kohlensaurem Zink, löslich im Überschuß: die Lösung verhält sich wie die kalische. Ammonsalze verhindern die Fällung.

Kohlensaures Natrium oder Kalium: bei Abwesenheit von Ammonsalzen Entwicklung von Kohlensäure und Ausscheidung von basischem Salz, dessen Zusammensetzung von Temperatur und Konzentration abhängt, z. B.: $(CO_3)_2 Zn (Zn OH)_2$. (Vgl. Mg S. 80.)

Der Niederschlag löst sich etwas in kohlensäurehaltigem Wasser; beim Kochen wird alles Zink gefällt.

Kohlensaures Barium: in der Kälte kein Niederschlag, soferne nicht s c h w e f e l s a u r e s Zink vorhanden ist; beim Kochen wird alles Zink gefällt.

Phosphorsaures Natrium: weißer, anfangs gallertartiger bald krystallinisch werdender Niederschlag von Triphosphat, $(Zn_3 (PO_4)_2)$, löslich in Säuren und in Ammoniak.

Cyankalium (K CN): weißer Niederschlag von $Zn (CN)_2$, löslich in überschüssigem Cyankalium unter Bildung von Kalium-Zinkcyanid: $[Zn (CN)_4] K_2$.

Ferrocyankalium $(Fe (CN)_6 K_4)$ in mäßigem Überschusse erzeugt weißen, gallertartigen Niederschlag von Ferrocyankaliumzink $(Fe (CN)_6 K)_2 Zn_3$ unlöslich in Säuren, Ammoniak und Ammonsalzen. (Sehr empfindliche[2]) Reaktion, namentlich bei gleichzeitigem Erhitzen und bei Vermeidung eines zu großen Überschusses von Reagens.) Gibt man dagegen wenig Ferrocyankalium zu überschüssigem Zinksalz, so fällt $Fe (CN)_6 Zn_2$ aus.

---

1) S. hiezu Herz. Z. anorg, **23.** **222.** — **30.** **280.**

2) Empfindlichkeit vieler Metall-Reaktionen: Neumann, Ztg. **20.** 763.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Zinkoxyd (Zn O), Zinksulfid (Zn S), metallisches Zink.[1])

Zinkoxyd (Zn O) erhält man durch Glühen

1) von salpetersaurem Zink,
2) von Zinkchlorid mit Quecksilberoxyd[2]),
3) von Zinksalzen organischer Säuren (im Porzellantiegel!),
4) von basisch kohlensaurem Zink.

ad 4) Abscheidung des Zinks als basisch kohlensaures Zink:

Zu der zum Kochen erhitzten Zinksalzlösung, welche von Ammonsalzen frei sein muß, setzt man kohlensaures Natrium in kleinem Überschusse, kocht nach vollständiger Ausfällung noch einige Zeit, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn mit kochendem Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wird im Porzellantiegel geglüht.

Zinksulfid (Zn S) erhält man durch Glühen des wasserhaltigen Schwefelmetalls mit Schwefel im Wasserstoffstrome.

Abscheidung des Zinks als Sulfid:[3])

a) Ist neben Zink kein anderes durch Schwefelammonium fällbares Metall zugegen, so versetzt man die Lösung (nötigenfalls nach vorheriger Neutralisation durch Ammoniak) mit Salmiak und überschüssigem Schwefelammonium. Den Niederschlag bringt man nach völligem Absitzen aufs Filter und wäscht ihn mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus, wobei derselbe möglichst vor dem Zutritte der Luft geschützt

1) Pyrophosphat: Tamm, News **24.** 148. Lösekann u. Meyer. Z. **10.** 729. — Bragard, Ztg. **10.** 1605. — Dakin, Z. **39.** 273. — Zinksulfat: Euler, Z. anorg. **25.** 146. — Fällung m. Dimethylamin: Herz, Z. anorg. **26.** 92. 349.

2) Volhard. Ann. **198.** 331,

3) S. auch Riban, Bull. (2) **50.** 518. — Analyse zinkhaltiger Hüttenprodukte: Kosmann, Ztg. **8.** 1091.

werden muß, widrigenfalls die Flüssigkeit trüb durchs Filter läuft.[1])

b) Sind neben Zink Metalle vorhanden, deren Schwefelverbindungen in Essigsäure löslich sind, so versetzt man die Lösung (nötigenfalls nach annähernder Neutralisation) mit essigsaurem Natrium und sättigt sie dann mit Schwefelwasserstoffgas. (Manchmal wird statt der Essigsäure zweckmäßig Citronensäure oder Ameisensäure benützt; s. Trennung: Nickel und Zink.)

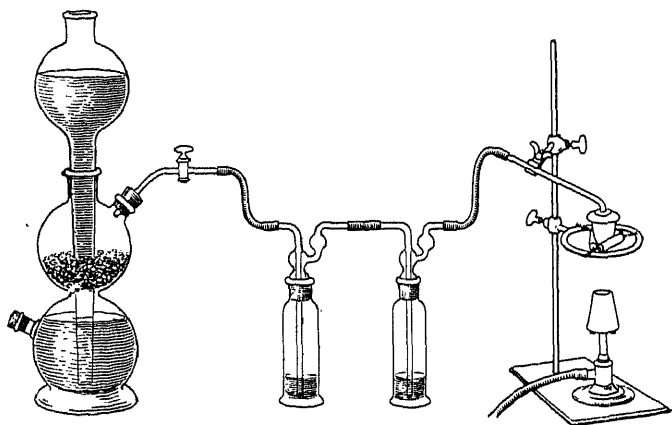



Fig. 29.

Der Niederschlag wird möglichst vor Luftzutritt geschützt mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet und ebenso wie der nach a) erhaltene mit Schwefel[2]) im Wasserstoffstrome geglüht. Man benützt

---

1) Durch Oxydation des Schwefelzinks entsteht Zinksulfat, welches sich im Waschwasser löst und beim Zusammentreffen mit dem schwefelammoniumhaltigen Filtrate wieder eine Ausscheidung von Schwefelzink erzeugt. (S. auch Mühlhäuser, Z. ang. **1902.** 731.) Derartige Schwefelmetalle werden übrigens vielfach auch nach dem Wegwaschen der Salze zu „Hydrosolen“ (s. S. 97).

2) Dieser darf beim Verbrennen (im Porzellantiegel!) keinen Rückstand hinterlassen.

hiezu den von Rose[1]) angegebenen Apparat (Fig. 29), dessen 1. Waschflasche Wasser, die 2. konzentrierte Schwefelsäure enthält.

Den nach a) oder b) erhaltenen Niederschlag kann man aber auch in Salzsäure lösen und entweder das Zink aus der durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung durch kohlensaures Natrium fällen, oder das durch Eindampfen der Lösung erhaltene Chlorzink direkt durch Glühen mit Quecksilberoxyd in wägbares Zinkoxyd verwandeln.

Metallisches Zink erhält man durch elektrolytische Fällung:

a) Bei Gegenwart von oxalsaurem Kalium:

Man löst in einer vorher galvanisch verkupferten (oder überdies amalgamierten) Platinschale[2]) 4 g oxalsaures und 3 g schwefelsaures Kalium in Wasser und fügt hiezu (nicht umgekehrt) die sorgfältig neutralisierte Lösung von Zink-Sulfat oder -Nitrat (nicht Chlorid), wobei die Maximalmenge des Metalls 0,3 g betragen darf. Die Elektrolyse, welche von starker Gasentwicklung begleitet ist, wird ohne Erwärmen, aber zweckmäßig unter Rühren mit $N \cdot D_{100} = 0{,}3 - 0{,}5$ A durchgeführt; bei unbewegtem Elektrolyten darf $N \cdot D_{100}$ keinenfalls größer als 0,3 A sein. Das Metall scheidet sich innerhalb 2—3 Stunden (Prüfung mit Ferrocyankalium unter Erwärmen!) als fest haftender, krystallinischer Überzug auf der Schale ab, es ist nach Stromunterbrechung auszuwaschen, und möglichst rasch im Exsiccator über Schwefelsäure zu trocknen.

Die Gegenwart von Ammonsalzen und von Chlormetallen beeinträchtigt die Fällung; die Chloride veranlassen namentlich eine schwammige Ausscheidung des Zinks. — Zur Reinigung der Schalen erhitzt man die-

1) Rose, analyt. Chemie. 6. Aufl. II. 77.
2) S. hiezu elektrolyt. Fällung des Kupfers und Quecksilbers.

selben zuerst mit Salzsäure, wäscht sie mit Wasser und löst endlich das Kupfer in Salpetersäure.[1])

b) Bei Gegenwart von milchsaurem Ammon:

Bei einer Menge von nicht über 0,2 g Metall in Form des Sulfats, Nitrats oder Chlorids setzt man 5 g milchsaures Ammon, 2 g Milchsäure und 2 g schwefelsaures Ammon zu, verdünnt auf etwas 230 ccm und führt die Elektrolyse unter Rühren und Erwärmen (höchstens 50°) mit $N \cdot D_{100} = 0,6$ A durch. Soll nicht gerührt werden, so bleibt man mit der Stromdichte unter 0,4 A. Bei größeren Mengen Metall wird man entsprechend mehr milchsaures, dagegen weniger schwefelsaures Ammon zusetzen. — Wesentlich für die gute Beschaffenheit des Niederschlages ist eine schwach saure Reaktion des Elektrolyten; dieselbe muß durch entsprechende Zugabe von Milchsäure bezw. Ammoniak aufrecht erhalten werden.[2])

c) Aus alkalischer Lösung:

Die 0,1—0,2 g Metall enthaltende Lösung des Sulfats, welche frei sein muß von Cl- und NO_3-Ionen wird mit 20—30-prozentiger Natronlauge neutralisiert und dann mit soviel dieser Lauge versetzt, daß der Niederschlag von Zinkhydroxyd vollständig in Lösung geht (10—15 Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Atom Zink). Man verdünnt auf 100—120 ccm und führt die Elektrolyse mit der Drahtnetzelektrode (vorher verkupfert oder versilbert) bei einer Stromstärke von 0,7—0,8 Amp. durch. Das Auswaschen geschieht unter Stromdurchgang, worauf man mit Alkohol abspritzt und vorsichtig über der Flamme trocknet.[3])

---

1) E. L. M. — Classen und v. Reis, B. **14.** 1622. — Reinhardt u. Ihle. J. pr. (3) **24.** 193. — S. auch Beilstein und Jawein. B. **12.** 446. — Paweck, Z. El. **5.** 221.

2) E. L. M. — Jordis, Z. El. **2.** 138.

3) Foerster Z. ang. **19.** 1889. — S. auch Amberg, B. **36.** 2489. — Schnellmethoden v. T. S. Price Transact. Faraday Soc. **3.** 88. und Edg. F. Smith (Lehrbuch).

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung mittelst Ferrocyankalium.[1])

a) P r i n z i p. Zink wird aus seinen Lösungen durch überschüssiges Ferrocyankalium vollständig gefällt als weißes, in verdünnter Säure unlösliches Ferrocyanzinkkalium. Der Überschuß des Ferrocyankaliums wird durch Zinklösung von bekanntem Gehalte zurückgemessen.

b) M a ß f l ü s s i g k e i t e n: F e r r o c y a n k a l i u m: 27 g krystallisiertes Salz in 1 Liter Wasser.

Z i n k l ö s u n g: Man löst 10 g r e i n e s Zink unter schwacher Erwärmung in möglichst wenig Salzsäure, neutralisiert genau durch kohlensaures Natrium und verdünnt schließlich auf 1 Liter. Sollte r e i n e s Zink nicht zur Verfügung stehen, so müßte der genaue Metallgehalt der dargestellten Lösung auf anderem Wege ermittelt werden.

Behufs Einstellung der beiden Maßflüssigkeiten auf einander versetzt man 20 ccm der Zinklösung mit 50 ccm Chlorammonium (1 : 5) und mit 10 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1,075), fügt dann 40 ccm der Ferrocyankaliumlösung (d. h. einen Überschuß von ca. 25 Proz.) hinzu, mischt gut und läßt 15 Minuten stehen, wobei der Niederschlag sich setzt. Dann titriert man mit der Zinklösung zurück, bis eine herausgenommene Probe der trüben Flüssigkeit beim Vermischen mit Uransalz keine bräunliche Färbung mehr gibt.

c) I n d i k a t o r: Krystallisiertes Urannitrat, gelöst in Wasser (1 : 100). (Tüpfelprobe.)

---

1) Galleti, Bull. **1864.** II. 83. — Obiges Verfahren nach de Koninck u. Prost, Z. ang. **1896.** 460. — S. ferner Cohn, B. **34.** 3502. — de Koninck u. Grandry, C.-Bl. **1902.** II. 822. — Murmann, Z. analyt. **45.** 174. — Bestg. mittelst S c h w e f e l n a t r i u m: Schaffner, J. pr. **73.** 410. — Künzel, J. pr. **88.** 488. — Hampe, Z. **17.** 359. — Coda, Z. **29.** 269. — Nissenson u. Kettembeil, Ztg. **29.** 951. — Hassreidter, Z. ang. **21.** 66. — G a s o m e t r. Bestg. im Zinkstaub: de Koninck, C.-Bl. **74.** II. 521.

d) Ausführung: Für dieselbe sind möglichst die gleichen Bedingungen einzuhalten wie bei der Titerstellung, bezw. letztere muß möglichst den bei der Ausführung gegebenen Verhältnissen angepaßt werden. S. hierüber de Koninck l. c.

Trennungen.

Zink und Chrom. 1) Enthält die Substanz neben Zink ein Salz der Chromsäure, so kocht man die wässerige Lösung mit kohlensaurem Natrium. Der aus basisch kohlensaurem Zink bestehende Niederschlag wird abfiltriert, ausgeswaschen und durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt. Im Filtrate wird das Chrom nach früheren Angaben bestimmt.

2) Trennung des Zinks von Chromoxyd:

a) Die trockene Substanz wird mit 2 T. Salpeter und 4 T. Soda geschmolzen. Durch Auslaugen der erkalteten Masse mit heißem Wasser erhält man einerseits unlösliches Zinkoxyd, das ausgewaschen, geglüht und gewogen wird, andererseits eine Lösung von chromsaurem Alkali, in welcher das Chrom in bekannter Weise bestimmt wird.

b) Man sättigt die neutrale, mit essigsaurem Natrium im Überschusse versetzte Lösung mit Chlorgas oder Bromwasser, wodurch das Chrom in Chromsäure übergeht, und verfährt, nachdem das überschüssige Halogen durch Erhitzen verjagt wurde, nach (1).

c) Die möglichst neutrale schwefelsäurefreie Lösung wird mit überschüssigem kohlensaurem Barium versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, das Barium durch Schwefelsäure gefällt und in der filtrierten Lösung das Chrom durch Ammoniak ausgeschieden. Im Filtrate vom kohlensauren Barium und Chromoxydhydrat kann man das Zink nach Zusatz von essigsaurem Natrium durch Schwefelwasserstoff ausfällen.

d) Die neutrale oder höchstens schwach saure Lösung wird mit essigsaurem Natrium versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Schwefelzink abfiltriert und nach früheren Angaben in wägbare Form gebracht. Das Filtrat wird durch Ammoniak neutralisiert, wobei infolge der Bildung von Schwefelammonium der größere Teil des Chroms ausfällt. Der Rest wird durch Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium ausgeschieden.

Zink und Aluminium. 1) Man verfährt wie bei der Trennung des Zinks von Chrom unter (2) c.

2) Man kocht die neutrale oder schwach saure Lösung mit essigsaurem Natrium. Der mit kochendem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird durch Glühen in Aluminiumoxyd verwandelt, aus dem Filtrate wird Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Zink, Chrom und Aluminium. Chrom und Aluminium werden zusammen durch kohlensaures Barium abgeschieden und nach einer der früher beschriebenen Methoden getrennt; Zink fällt man im Filtrate durch Schwefelwasserstoff nach Zusatz von essigsaurem Natrium.

Zink und die alkalischen Erden. Man scheidet das Zink durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ab und behandelt das Filtrat nach früheren Angaben.

Zink und die Alkalien. Die Fällung des Zinks wird durch Schwefelammonium bewirkt.

Zink, Chrom, Aluminium, die alkalischen Erden und die Alkalien. Nach Abscheidung des Zinks durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung[1]) werden Chrom und Aluminium durch Schwefelammonium gefällt; im Filtrate trennt man die Alkalien und alkalischen Erden.

Beispiele von Zink-Verbindungen.

Zinkvitriol ($Zn\,SO_4 \cdot 7\,H_2\,O$), Zinkblende ($Zn\,S$), Zinkspat [edler Galmei] ($Zn\,CO_3$), Kieselgalmei ($Si\,O_3\,(Zn\,OH)_2$), Rotzinkerz ($Zn\,O$) usw.

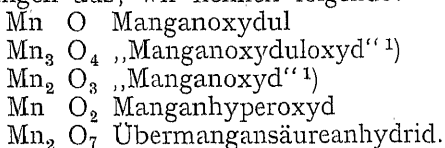
1) Natürlich muß hier zur Herstellung der essigsauren Lösung essigsaures Ammoniak verwendet werden (vergl. S. 76 und 51).

Mangan. Mn.

(At. G. 55,0.)

Graues Metall (sp. G. ca. 7,2). (Schmp. 1245°.)

Das Mangan zeichnet sich vor den anderen Metallen dieser Gruppe durch die große Zahl seiner Sauerstoffverbindungen aus; wir kennen folgende:

$Mn\ O$ Manganoxydul
$Mn_3\ O_4$ „Manganoxyduloxyd“[1]
$Mn_2\ O_3$ „Manganoxyd“[1]
$Mn\ O_2$ Manganhyperoxyd
$Mn_2\ O_7$ Übermangansäureanhydrid.

Außerdem kennt man noch die Salze der höchst unbeständigen Mangansäure, $Mn\,O_4\,H_2$.

Beim Glühen an der Luft gehen sämtliche Sauerstoffverbindungen des Mangans über in Oxyduloxyd ($Mn_3\,O_4$); beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht aus allen Oxydationsstufen Manganchlorür ($Mn\,Cl_2$), aus den höheren Oxydationsstufen entwickelt sich hiebei eine entsprechende Menge von Chlorgas.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Manganverbindungen in der Oxydationsflamme amethystrot gefärbt, in der Reduktionsflamme bleibt sie farblos.

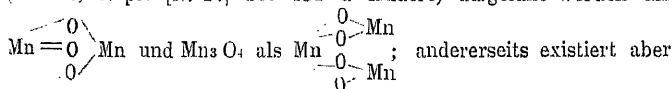
Schmilzt man Manganverbindungen mit Natriumsuperoxyd oder mit Salpeter und Soda auf Platinblech, so erhält man eine blaugrüne Schmelze von mangansaurem Alkali $Mn\,O_4\,K_2$. (Äußerst empfindliche Reaktion; Formeln entwickeln!) Auf Zusatz von Essigsäure wird die Schmelze rot (Übermangansäure, $Mn\,O_4\,H$).

---

1) $Mn_2\,O_3$ kann auf Grund seines Verhaltens zu Säuren (Franke, J. pr. [N. F.] **36.** 451 u. Andere) aufgefaßt werden als

$$Mn \equiv \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} \rangle Mn$$

und $Mn_3\,O_4$ als

$$Mn \begin{matrix} O \\ O \\ O \\ O \end{matrix} \begin{matrix} > Mn \\ \\ > Mn \end{matrix}$$

; andererseits existiert aber $Mn_2\,(SO_4)_3$ (unbeständig).

auf nassem Wege (Versuchslösung $Mn\,Cl_2$ oder $Mn\,SO_4$):

Schwefelammonium: fleischfarbiger Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan,[1] unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, a u c h i n E s s i g s ä u r e. Durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome wird er rasch in wasserfreies Schwefelmangan ($Mn\,S$) verwandelt.

Kalihydrat oder Natronhydrat: weißer, flockiger Niederschlag von Oxydulhydrat ($Mn\,(OH)_2$), unlöslich in Kalilauge; an der Luft wird der Niederschlag rasch braun unter Bildung von $Mn\,O_3\,H_2 = Mn\,O_3\,Mn$, sowie $Mn\,O_4\,H_4 = Mn\,O_4\,Mn_2$.

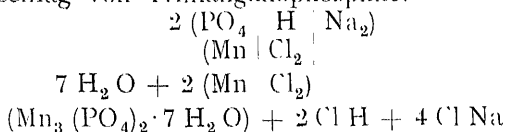
Ammoniak: bei Abwesenheit von Ammonsalzen in neutraler Lösung ebenfalls Fällung von Oxydulhydrat; bei Gegenwart von Ammonsalzen oder freier Säure entsteht durch überschüssiges Ammoniak k e i n N i e d e r s c h l a g. (Vgl. Magnesium und Zink.) Durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wird jedoch aus solchen Lösungen nach und nach alles Mangan als braunes $Mn\,O_3\,H_2$ oder dessen Manganoxydulsalze (s. oben) gefällt.

Kohlensaures Natrium: weißer, flockiger Niederschlag von Mangancarbonat ($Mn\,CO_3$). Die Fällung ist namentlich beim Erhitzen eine vollständige.

Kohlensaures Ammoniak fällt das Mangan auch bei Gegenwart von Chlorammonium als Carbonat.

Kohlensaures Barium: beim K o c h e n Ausscheidung von kohlensaurem Manganoxydul.

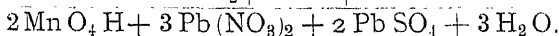
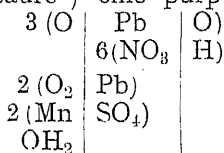
Phosphorsaures Natrium: undeutlich krystallinischer Niederschlag von Trimanganophosphat:

$$2\,(PO_4 \quad H \mid Na_2)$$
$$(Mn \mid Cl_2$$
$$7\,H_2O + 2\,(Mn \quad Cl_2)$$
$$(Mn_3\,(PO_4)_2 \cdot 7\,H_2O) + 2\,Cl\,H + 4\,Cl\,Na$$

[1] Grünes (wasserfreies?) Schwefelmangan: R. Fresenius, J. pr. **82.** 268. — Classen, Z. **16.** 319.

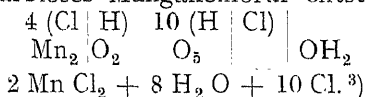
löslich in Mineralsäuren und in Essigsäure. Versetzt man die zum Kochen erhitzte salzsaure Lösung des Niederschlages mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht ein weißer, halb gelatinöser Niederschlag, welcher sich bei weiterem Kochen in perlglänzende, blaß rosenrote Schuppen $PO_4 NH_4 Mn \cdot H_2 O$ verwandelt (löslich nach R. Fresenius in 32092 T. kalten, in 20122 T. siedenden und 17755 T. salmiakhaltigen Wassers).

Bleihyperoxyd und Salpetersäure: Fügt man zu einer bis zum beginnenden Sieden erhitzten Mischung von Bleihyperoxyd und Salpetersäure eine Spur[1]) einer Manganverbindung, so erhält man infolge der Bildung von Übermangansäure[2]) eine purpurrote Lösung:

$$\begin{array}{r|l|l} 3\,(O & Pb & O) \\ & 6(NO_3 & H) \\ 2\,(O_2 & Pb) & \\ 2\,(Mn & SO_4) & \\ OH_2 & & \end{array}$$

$$2\,MnO_4H + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,PbSO_4 + 3\,H_2O.$$

Diese sehr empfindliche Reaktion tritt nicht ein, wenn die Manganlösung eine relativ große Menge von Salzsäure oder Chlormetall enthält, weil dann farbloses Manganchlorür entsteht:

$$\begin{array}{l|l l|l|l} 4\,(Cl & H) & 10\,(H & Cl) & \\ Mn_2 & O_2 & O_5 & & OH_2 \end{array}$$

$$2\,MnCl_2 + 8\,H_2O + 10\,Cl.^{3)}$$

Chlor (Brom). Aus einer mit essigsaurem Natrium versetzten Mangansalzlösung (also aus Manganacetat)

---

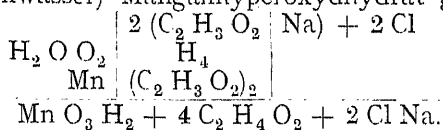
1) S. Volhard, Ann. **198.** 354.

2) Anwendung von Persulfat u. Silbernitrat hiezu: Marshall, News **83.** 76.

3) Dagegen tritt die Reaktion in normaler Weise ein, wenn man zu derselben wenig Manganchlorür nimmt, das frei ist von anderen Chlormetallen, sowie von Salzsäure, da dann auf je 2 Atome Mangan höchstens 4 Moleküle Salzsäure entstehen können, während nach obiger Formel 14 Moleküle Salzsäure zur völligen Zersetzung der entsprechenden Menge Übermangansäure nötig sind.

wird durch eingeleitetes Chlorgas (oder durch Erwärmen mit Bromwasser) Manganhyperoxydhydrat gefällt:

$$\begin{array}{r|c|l} & 2\,(C_2\,H_3\,O_2 & Na) + 2\,Cl \\ H_2\,O\,O_2 & H_4 & \\ Mn & (C_2\,H_3\,O_2)_2 & \end{array}$$

$$Mn\,O_3\,H_2 + 4\,C_2\,H_4\,O_2 + 2\,Cl\,Na.$$

Wasserstoffhyperoxyd. Wird eine Mangansalzlösung zuerst mit einigen Kubikcentimetern Wasserstoffhyperoxyd und dann mit Ammoniak versetzt, so fällt das Mangan als $Mn\,O \cdot 5\,Mn\,O_2$[1]) $x\,H_2\,O$ aus.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Schwefelsaures Manganoxydul ($SO_4\,Mn$), „Manganoxyduloxyd" ($Mn_3\,O_4$), Mangansulfür ($Mn\,S$), pyrophosphorsaures Manganoxydul ($P_2\,O_7\,Mn_2$).

Schwefelsaures Manganoxydul (SO_4Mn). Alle Sauerstoffverbindungen des Mangans, sowie alle Salze desselben mit flüchtigen Säuren kann man bei Abwesenheit von nicht flüchtigen Substanzen in wasserfreies Mangansulfat überführen, indem man sie mit Schwefelsäure versetzt, erwärmt, die Lösung eindampft und den Rückstand nach dem Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure mehrere Stunden auf einem Gasofen[2]) schwach erhitzt. Bei zu starkem Erhitzen zersetzt sich das Mangansulfat.

Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4)[3]) entsteht beim Glühen

1) des kohlensauren Manganoxyduls unter Luftzutritt,
2) des Manganchlorürs mit Quecksilberoxyd,
3) des Manganhyperoxydhydrats.

ad 1) A b s c h e i d u n g d e s M a n g a n s a l s k o h l e n s a u r e s M a n g a n o x y d u l:

1) Nach Carnot, Bull. [3] **1.** 277.

2) Volhard, Ann. **198.** 330. — S. auch Gooch u. Austin, Z. anorg. **17.** 264.

3) Betreffs Bezeichnung u. w a h r s c h e i n l i c h e r Konstitution s. S. 128.

Bei Manganoxydulsalzen fällt man das Mangan direkt, bei sauerstoffreicheren Manganverbindungen nach vorheriger Reduktion, mit kohlensaurem Ammon bei Gegenwart von Chlorammonium in der Hitze. Der ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und geglüht.

ad 3) Abscheidung des Mangans als Hyperoxydhydrat durch Elektrolyse:[1])

Das Mangan (0,13—0,16 g) soll als Sulfat vorhanden sein. Man löst letzteres in einer mattierten Platinschale, welche hier als positiver Pol zu dienen hat, fügt eine Lösung von 10 g essigsaurem Ammon und $1^1/_2$—2 g Chromalaun hinzu, füllt bis 150 ccm auf, erwärmt auf 80^0 und nimmt $N \cdot D_{100} = 0,6 - 0,9$ A. Die Stromstärke sinkt im Verlaufe der Elektrolyse, wird aber nicht weiter reguliert, dagegen muß die Temperatur konstant erhalten werden. Nach beendigter Fällung unterbricht man den Strom, wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, trocknet ihn und glüht auf dem Gebläse. Zur Entfernung eventuell noch anhaftender geringer Mengen von Chromsäure wird jetzt abermals mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. — Bei der Berechnung ist das Gewicht der Schale nach Entfernung des Superoxydniederschlages zu Grunde zu legen, da durch die Elektrolyse die Schale eine schwache Gewichtsabnahme erleidet.[2])

Die Fällung kann bei Mengen von 0,2—0,3 g Mangan in 20—25 Minuten beendet werden, wenn man die als Kathode dienende Scheibenelektrode mit 600 bis 700 Touren rotieren läßt und eine Stromdichte $N D_{100} = 4$ Amp. bei 7 Volt Spannung anwendet. Um Schäu-

---

1) Abscheidung durch Persulfat: Dittrich und Hassel, B. **35.** 3266.

2) Engels, Z. El. **2.** 413. — **3.** 286. 305. — Der Zusatz von Chromalaun ist von günstigem Einflusse auf die Beschaffenheit des Manganniederschlages. — Anwendung von Aceton: Kaeppel, Z. anorg. **16.** 268.

men der Lösung zu vermeiden setzt man 2 ccm Alkohol zu, außerdem erhöht man die Chromalaunmenge auf 2—3 g. Ebenso gut verläuft die Fällung bei Ersatz des Chromalauns durch Alkohol (10 ccm von 96%); es ist dann auch das Auswaschen des geglühten Mn_3O_4 Niederschlages nicht notwendig.[1])

Mangansulfür (Mn S) wird erhalten durch Glühen von basischem Mangansulfhydrat (oder wasserfreiem Schwefelmangan) mit Schwefel im Wasserstoffstrome.

Die neutrale (eventuell mit Ammoniak neutralisierte), mit Chlorammonium versetzte Manganoxydulsalzlösung wird zum Kochen erhitzt, mit überschüssigem Schwefelammonium versetzt, nochmals gekocht und durch ein doppeltes Filter filtriert. Der Niederschlag wird mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht (s. S. 122).[2])

Pyrophosphorsaures Manganoxydul ($P_2O_7Mn_2$) entsteht beim Glühen von phosphorsaurem Ammonmanganoxydul ($PO_4NH_4Mn \cdot H_2O$).

Abscheidung des Mangans als phosphorsaures Ammonmanganoxydul:

Zu der schwach sauren Lösung, welche auf ein Volumen von 200 ccm nicht mehr als 0,2 g Mangan, sowie 20 g Chlorammonium enthalten soll, gibt man 5—10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Phosphorsalz und fällt hierauf das Mangan in der Kälte durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem Ammoniak in geringem Überschusse. Dann wird erhitzt, bis der Niederschlag seideglänzend und krystallinisch ist; nach halbstündigem Stehenlassen (behufs Abkühlung) bringt man den Niederschlag auf ein Saugfilter (am besten Gooch'scher Platintiegel), wäscht ihn mit schwach

1) Köster Z. El. **10.** 553.

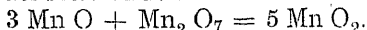
2) S. hiezu Meineke, Z. ang. **1888.** 3. — Olsen, Clowes, Weidmann, C. Bl. **76.** 468.

ammoniakalischem Wasser aus, trocknet bei mäßiger Wärme und glüht ihn schließlich.[1])

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung von Manganoxydulsalz durch Kaliumpermanganat.[2])

a) Prinzip. Manganoxydul wird aus den schwach sauren Lösungen seiner Salze bei Gegenwart von Zinksulfat durch übermangansaures Kalium vollständig gefällt. Der Niederschlag enthält ein Zinksalz von $Mn\,O_3\,H_2$ (vgl. S. 128 Anm.); der Vorgang läßt sich am einfachsten andeuten durch die Gleichung:

$$3\,Mn\,O + Mn_2\,O_7 = 5\,Mn\,O_2.$$

b) Maßflüssigkeit. 3,85 g übermangansaures Kalium (klare trockene Krystalle) werden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung auf 1 Liter verdünnt, aber erst nach mindestens 24stündigem Aufbewahren in verschlossener Flasche (im Dunkeln) verwendet; 1 ccm dieser Lösung entspricht ca. 2 mg (Oxydul-) Mangan. Zur Titerstellung dient reines Mangansulfat.[3])

c) Ausführung. Die Lösung des Manganoxydulsalzes (am besten Mangansulfat) wird in eine langhalsige Kochflasche gespült, mit etwa 1 g Zinkvitriol versetzt und soweit verdünnt, daß 100 ccm nicht über 0,25 g Mangan enthalten. Ist die Lösung neutral, so setzt man ihr 2—3 Tropfen reine Salpetersäure (1,2 sp. G.) zu, ist sie sauer, so neutralisiert man zuerst mit reinem kohlensaurem Natrium bis zur beginnenden Bildung eines bleibenden Niederschlages und säuert dann mit 3—4 Tropfen Salpetersäure an; hierauf erhitzt

---

1) Gooch u. Austin, Z. anorg. **18.** 351.

2) Volhard, Ann. **198.** 318. — Modifikation: Z. **22.** 84 und **24.** 423. — Weitere Methoden; Keßler, Z. **18.** 1. — Classen, Z. **18.** 175. — Rößler, B. **12.** 925. — Pattinson, Z. **19.** 346. — Hampe, Ztg. **9.** 1083. — v. Knorre, Z. ang. **1903.** 905. — Manganbestimmung im Eisenhütten-Betriebe, Ledebur, Ztg. **8.** 910. 927. 963. — Lüdert, Z. ang. **17.** 422. — S. auch Ztg. **15.** 822. 1579. — **16.** 13. — Gooch u. Austin, Z. anorg **17.** 253. — Orthey, Z. **47.** 547.

3) Die Darstellung desselben s. Volhard, l. c. 329. — Betreffs anderer Titersubstanzen s. maßanal Best. des Eisens.

man zum Kochen. Sobald die Flüssigkeit siedet nimmt man den Kolben vom Feuer und läßt die Permanganatlösung eintropfen; durch tüchtiges Schütteln und zeitweises Stehenlassen befördert man das Zusammenballen des Niederschlages. Die Fällung ist beendigt, sobald die Flüssigkeit auch nach wiederholtem Umschütteln deutlich rosa gefärbt erscheint, d. h. wenig überschüssiges Permanganat enthält.

Trennungen.[1]

Mangan und Zink. Ist die Lösung neutral, so versetzt man sie mit essigsaurem Natrium oder Essigsäure, ist sie sauer, so neutralisiert man zuerst annähernd und gibt dann essigsaures Natrium hinzu; hierauf wird das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Der mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschene Niederschlag wird nach S. 122 behandelt, aus dem mit Ammoniak neutralisierten Filtrate fällt man das Mangan durch Schwefelammonium.[2]

Mangan und Chrom.[3] Bei Gegenwart von Chromoxydsalz fällt man das Chrom direkt, bei Gegenwart von chromsaurem Salz nach vorheriger Reduktion, durch kohlensaures Barium in der Kälte aus.[4] Im Filtrate wird das Mangan durch (sulfatfreies) Schwefelammonium gefällt.

Mangan und Aluminium. Die in einem Kolben befindliche, mit Chlorammonium versetzte Lösung wird zum Kochen erhitzt, bis alle Luft im Kolben durch Wasserdampf verdrängt ist. Hierauf setzt man Ammoniak in geringem Überschusse zu und kocht kurze

1) Bei allen im folgenden aufgeführten Trennungsmethoden gilt als Voraussetzung, daß das Mangan als Oxydulsalz vorliegt. Ist dies nicht der Fall, so muß die vorhandene Manganverbindung zuerst durch Erhitzen und Eindampfen mit Salzsäure reduziert werden.

2) S auch Jannasch und Niederhofheim, B. **24.** 3945.

3) Anwendung von Persulfat: v. Knorre, Z. **43.** 13.

4) Betreffs der weiteren Behandlung des Niederschlages s. Trennung von Zink und Chrom 2 (c) S. 126.

Zeit. Das ausgeschiedene Tonerdehydrat bestimmt man in bekannter Weise, das Mangan scheidet man aus dem Filtrate durch Schwefelammonium ab.

Mangan, Zink, Chrom und Aluminium. Nachdem man Chrom und Aluminium zusammen durch kohlensaures Barium abgeschieden hat, fällt man zuerst das Zink durch Schwefelwasserstoff nach Zusatz von essigsaurem Natrium und Essigsäure, dann im Filtrate nach Neutralisation mittelst Ammoniak das Mangan durch Schwefelammonium.

Mangan, die alkalischen Erden und Alkalien. Das Mangan wird durch Schwefelammonium abgeschieden.

Mangan, Zink, Chrom, Aluminium, die alkalischen Erden und Alkalien. Man fällt das Zink aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird nach S. 122 behandelt. Aus dem mit Ammoniak neutralisierten Filtrate fällt man Mangan, Chrom und Aluminium durch überschüssiges Schwefelammonium und trennt diese Metalle im ausgewaschenen Niederschlage wie oben angegeben. Im Filtrate werden die alkalischen Erden und Alkalien in bekannter Weise getrennt und bestimmt.

Anhang.

Braunsteinanalyse.

Der Braunstein (im reinen Zustande Mangansuperoxyd $Mn O_2$) ist technisch von großer Bedeutung. Der Wert desselben wird bedingt durch seinen Gehalt an „wirksamem" (zu Oxydationszwecken verwendbarem) Sauerstoff.[1]) Um diesen zu ermitteln, benützt man die nachfolgenden Methoden, welche natürlich auch zur analogen Untersuchung der übrigen höheren Oxydationsstufen des Mangans dienen können.

---

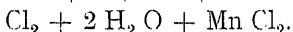
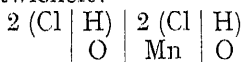
1) Braunstein enthält häufig auch andere Sauerstoffverbindungen des Mangans, ferner Carbonate und Quarz.

1) Massanalytische Bestimmung:

Bestimmung auf jodometrischem Wege.

a) Prinzip. Erhitzt man Braunstein mit Salzsäure, so werden durch je 1 At. wirksamen Sauerstoffs 2 At. Chlor entwickelt:

$$\begin{array}{c|c|c|c} 2\,(Cl & H) & 2\,(Cl & H) \\ & O & Mn & O \end{array}$$

$$Cl_2 + 2\,H_2O + Mn\,Cl_2.$$

Leitet man das Chlorgas in Jodkaliumlösung, so wird die äquivalente Menge Jod frei, welch letzteres man mittelst Natriumthiosulfat bestimmen kann (s. S. 113). Je 2 At. des so gefundenen Jods entsprechen also 1 At. wirksamen Sauerstoffs oder 1 Mol. $Mn\,O_2$.

b) Maßflüssigkeiten. $\frac{1}{10}$-n-Natriumthiosulfat nach S. 113 und 115 (Titerstellung mittelst Jod).

c) Indikator: Stärkelösung (S. 115).

d) Ausführung. Die Retorte (Fig. 30) wird zu [illegible] ihres Volumens mit reiner (jodatfreier) Jodkaliumlösung (1 : 10) beschickt, in das Kölbchen ein kompaktes Stückchen Magnesit[1]), dann der abgewogene (nötigenfalls getrocknete) Braunstein (ca. 0,2 g, feinst gepulvert) gebracht und mit der erforderlichen Menge von Salzsäure (konzentriert oder mäßig verdünnt) übergossen. Hierauf verbindet man mittelst Kautschukschlauch rasch das Kölbchen luftdicht mit der Ableitungsröhre und erhitzt schwach, bis der Kolbeninhalt seine Farbe nicht mehr ändert. Man nimmt dann die Röhre unter gleichzeitigem Abspritzen aus der Retorte, spült deren Inhalt in ein Becherglas,

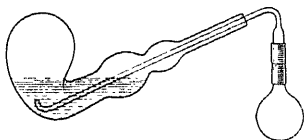



Fig. 30.

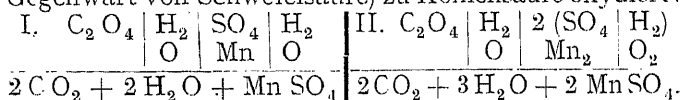
1) Behufs langsamer CO_2-Entwicklung, zur Vermeidung des Zurücksteigens von JK-Lösung in das Kölbchen.

titriert mit $\frac{1}{10}$-Thiosulfat bis nur mehr wenig freies Jod vorhanden ist, fügt dann wenig Stärkelösung hinzu und titriert schließlich bis zur Entfärbung. 1 ccm richtigen $\frac{1}{10}$-n-Thiosulfats zeigt 0,0127 g J oder $\frac{1}{10000} \cdot \frac{1}{2}$ Mol. Gew. MnO_2 an.

Bestimmung mittelst Oxalsäure und Kaliumpermanganat.

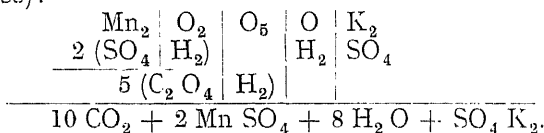
a) Prinzip. Durch Braunstein (I), sowie überhaupt durch die höheren Oxydationsstufen (II) des Mangans wird freie Oxalsäure (besonders leicht bei Gegenwart von Schwefelsäure) zu Kohlensäure oxydiert:

I.	C_2O_4	H_2	SO_4	H_2	II.	C_2O_4	H_2	$2\,(SO_4$	$H_2)$
		O	Mn	O			O	Mn_2	O_2

I. $2\,CO_2 + 2\,H_2O + MnSO_4$ | II. $2\,CO_2 + 3\,H_2O + 2\,MnSO_4$.

Je 1 Mol. Oxalsäure entspricht also 1 Mol. MnO_2 oder 1 At. wirksamen Sauerstoffs.

Man verwendet eine abgewogene (oder gemessene) überschüssige Menge von Oxalsäure und bestimmt deren Überschuß mittelst Permanganat (Restanalyse):

Mn_2	O_2	O_5	O	K_2
$2\,(SO_4$	$H_2)$		H_2	SO_4
$5\,(C_2O_4$		$H_2)$		

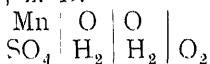
$$10\,CO_2 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + SO_4K_2.$$

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Kaliumpermanganat; da letzteres als Oxydationsmittel dient, sollte nach S. 35 Anm. 1) 1 Liter der n-Lösung gerade zur Oxydation von 1 At.-Gewicht H oder 1 Äqu. Gew. Oxalsäure hinreichen, also $\frac{1}{2}$ At.-Gew. „wirksamen" Sauerstoff und folglich 31,63 g MnO_4K (M. G. 158,15) enthalten (ber. aus $5\,O : 2\,MnO_4K = 0{,}5\,O : x$), eine $\frac{1}{10}$-n-Lösung demgemäß 3,163 g. Frisch bereitete Permanganatlösung ändert aber anfangs ihren Titer (Reduktion durch Staub an den Krystallen oder im Lösungswasser); man löst deshalb ca. 3,3 g MnO_4K im Liter und läßt mindestens 24 Stunden in ver-

schlossener Flasche (im Dunkeln) stehen. Dann wird der Titer bestimmt: Man wägt ca. 0,2 g reinste, krystallisierte Oxalsäure genau ab, löst sie im Kolben in 100 ccm heißen Wassers, gibt 20 ccm Schwefelsäure (1 : 4) hinzu und titriert (Glashahnbürette!) unter beständigem Rühren bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung. (Mangel an Schwefelsäure, sowie zu starkes Sinken der Temperatur, veranlaßt Reaktion zwischen Permanganat und gebildetem Manganoxydulsalz; s. S. 134 bei Methode Volhard). Betreffs Berechnung des Index s. S. 91.

c) Ausführung. Zu der in einem Kolben befindlichen abgewogenen, feinst verriebenen Braunsteinprobe (ca. 0,4 g) gibt man die genau abgewogene überschüssige Menge Oxalsäure (ca. 0,8 g), gelöst in ca. 50 ccm Wasser, dann 40—50 ccm Schwefelsäure (1 : 4); man erhitzt bis zum Verschwinden aller dunklen Teilchen, verdünnt noch mit 200 ccm heißen Wassers und titriert schließlich die überschüssige Oxalsäure mittelst Permanganat bis zur schwachen Rotfärbung. Statt der speziell abgewogenen Oxalsäure kann natürlich auch eine entsprechende Menge etwa vorhandener n- oder $\frac{1}{5}$-n-Lösung derselben benützt werden. Die Differenz zwischen der angewandten und der überschüssigen Oxalsäure ergibt die dem „wirksamen Sauerstoff" entsprechende Menge derselben und somit die Möglichkeit, letzteren zu berechnen.

2) Gasometrische Bestimmung.[1])

a) Prinzip. Braunstein oder andere höhere Oxydationsstufen des Mangans entwickeln mit verdünnter Schwefelsäure und überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff, z. B.

$$\begin{array}{c:c|c|c} Mn & O & O & \\ SO_4 & H_2 & H_2 & O_2 \end{array}$$

1) Lunge, Ind. 8. 161. — B. **18.** 1872. — Betr. Erklärung des Vorgangs s. v. Baeyer, B. **33.** 2494. — Bach, B. **34.** 3851.

Je 1 Atom „wirksamen“ Sauerstoffs der Manganverbindung vermag also 1 Molekül O_2 zu entwickeln.

b) Ausführung. Man benützt den ursprünglich für die Untersuchung der nitrosen Schwefelsäure konstruierten Apparat, das „Nitrometer“ (Fig. 31), am besten mit Patenthahn von Greiner-Friedrichs (Fig. 32), und ergänzt ihn durch Anfügung einer kleinen Zersetzungsflasche C.

Man gießt (bei geöffnetem Hahne) durch A reines und trockenes Quecksilber ein, bis beide Röhren etwas über die Hälfte gefüllt sind, hebt

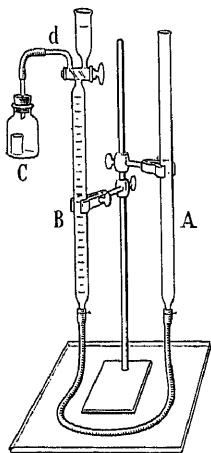



Fig. 31.

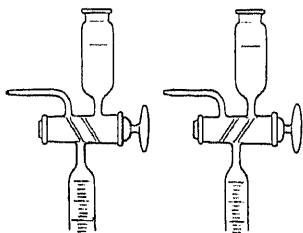



Fig. 32.

dann A soweit, daß das Quecksilber gerade bis zum Hahn vordringt, schließt diesen und befestigt endlich A in der zugehörigen Klemme. Hierauf bringt man in den äußeren Raum von C die Manganverbindung und verdünnte Schwefelsäure,[1]) in den Einsatz von C dagegen einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd, verbindet C durch Kautschukschlauch mit dem Rohransatze d des Hahnes, öffnet diesen und läßt dann sofort durch entsprechende Neigung von C das Wasserstoffsuperoxyd zu der Mangan-Mischung fließen. Nach dem Aufhören der

---

1) Bei Gegenwart von Carbonaten (s. Anm. S. 136) muß nach dem Zusatze der Schwefelsäure geschüttelt werden bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung.

Gasentwicklung, welche durch Schütteln zu befördern ist, wird gewartet, bis C wieder völlig Zimmertemperatur angenommen hat, dann durch Verschieben von A das Quecksilber in beiden Röhren auf das gleiche Niveau gebracht, jetzt erst der Hahn geschlossen und das Gasvolumen V in B abgelesen. Nach Ermittelung von Temperatur und Barometerstand ergibt sich die Gewichtsmenge des „wirksamen Sauerstoffs" aus der Formel:

$$G = \frac{1}{2} \cdot \frac{V \cdot (B - f)}{(1 + 0{,}003665 \cdot t) \cdot 760} \cdot 0{,}001429 \text{ g}$$

Nach dieser Methode kann auch der Titer einer Kaliumpermanganatlösung ermittelt werden und zwar ohne jede Wägung; außerdem dient sie zur Gehaltsbestimmung des Wasserstoffsuperoxyds.[1])

Beispiele von Mangan-Verbindungen.

Braunstein [Pyrolusit] ($Mn\,O_2$), Braunit ($Mn_2\,O_3$)[2]), Hausmannit ($Mn_3\,O_4$), Manganit ($Mn\,O\,(OH)$), Manganspat ($Mn\,CO_3$), Psilomelan usw.

Eisen. Fe.

(At. G. 55,9.)

Das reine Eisen ist fast silberweiß und hat das spez. Gew. 7,85. Alles im Handel vorkommende Eisen enthält Kohlenstoff; am reinsten ist der aus Schmiedeeisen hergestellte Blumendraht, welcher nur 0,3—0,4% fremde Bestandteile enthält.

Die häufiger vorkommenden Eisenverbindungen lassen sich ableiten

1) von dem Eisenoxydul, Fe O (Ferrosalze, mit $Fe^{\cdot\cdot}$) oder
2) von dem Eisenoxyd, $Fe_2\,O_3$ (Ferrisalze, mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$).

1) Jodometr. Bestg. v. $H_2\,O_2$: Rupp, Arch. Pharm. **238**. 156.
2) Der Braunit enthält in der Regel auch Kieselsäure.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Mit Soda auf der Kohle[1]) in der Reduktionsflamme behandelt geben alle Eisenverbindungen ein magnetisches Metallpulver.

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird durch Eisenverbindungen in der Oxydationsflamme gelb bis braun (nach dem Erkalten farblos), in der Reduktionsflamme bouteillengrün;

auf nassem Wege:

a) Reaktionen der Eisenoxydulsalze.[2])

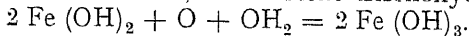
Die Lösungen der Eisenoxydulsalze sind farblos oder schwach grün gefärbt. Sie absorbieren Sauerstoff aus der Luft unter Bildung von Ferrisalzen, welche bei Abwesenheit von überschüssiger Säure als basische Salze ausfallen (Formel hiezu entwickeln!).

Schwefelwasserstoff: in neutraler Lösung schwacher, schwarzer Niederschlag von wasserhaltigem Eisensulfür; bei Gegenwart von essigsaurem Natrium fällt mehr aus.

Schwefelammonium: vollständige Fällung des Eisens als schwarzes, wasserhaltiges Sulfür. Geringe Mengen von Eisen scheiden sich (namentlich bei großem Überschusse von Schwefelammonium) erst nach 12—24-stündigem Stehen ab. Der Niederschlag ist in Salzsäure leicht, in Essigsäure schwer löslich. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt wird er braun (Bildung von Eisenoxyd, Schwefel[3]) und schwefelsaurem Eisen).

Kali- oder Natronhydrat: bei Luftabschluß weißer, amorpher Niederschlag von Eisenhydroxydul ($Fe(OH)_2$). Der feuchte Niederschlag wird bei Luftzutritt rasch grün und dann braun; es entsteht Eisenoxydhydrat:

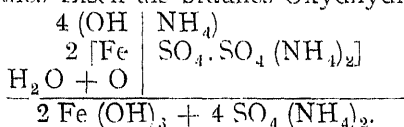
$$2\,Fe(OH)_2 + O + OH_2 = 2\,Fe(OH)_3.$$

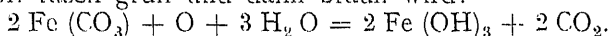
---

1) Anwendung von metall. Natrium statt Kohle: Hempel, Z. anorg. **16.** 22.

2) Versuchslösung: $Fe\,SO_4$ ode $Fe\,(SO_4)_2\,(NH_4)_2$

3) Wagner, Dingl. **192.** 131.

Ammoniak: in neutraler Lösung partielle Fällung des Eisens als Hydroxydul. Bei Gegenwart von Säuren oder Ammonsalzen entsteht anfangs kein Niederschlag (vgl. Mg und Zn); beim Stehen einer solchen ammoniakalischen Lösung an der Luft scheidet sich jedoch nach und nach alles Eisen als braunes Oxydhydrat ab z. B.

$$\begin{array}{r|l} 4\,(OH & NH_4) \\ 2\,[Fe & SO_4 . SO_4\,(NH_4)_2] \\ H_2O + O & \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,Fe\,(OH)_3 + 4\,SO_4\,(NH_4)_2.} \end{array}$$

Kohlensaure Alkalien: weißer Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, welches an der Luft unter Abgabe von Kohlendioxyd und Aufnahme von Sauerstoff rasch grün und dann braun wird:

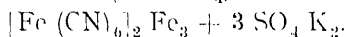
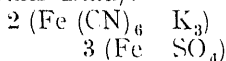
$$2\,Fe\,(CO_3) + O + 3\,H_2O = 2\,Fe\,(OH)_3 + 2\,CO_2.$$

Cyankalium: hellbrauner Niederschlag, löslich im Überschusse des Fällungsmittels unter Bildung von Ferrocyankalium, $Fe\,(CN)_6\,K_4$.

Ferrocyankalium: in oxydfreien Ferrosalzlösungen weißer Niederschlag von Ferrocyankaliumeisen:

$$Fe\,(CN)_6\,K_4 + Fe\,SO_4 = SO_4\,K_2 + Fe\,(CN)_6\,K_2\,Fe.$$

Der Niederschlag wird durch Oxydation an der Luft rasch blau.

Ferricyankalium, $Fe\,(CN)_6\,K_3$: dunkelblauer Niederschlag (Turnbulls Blau):

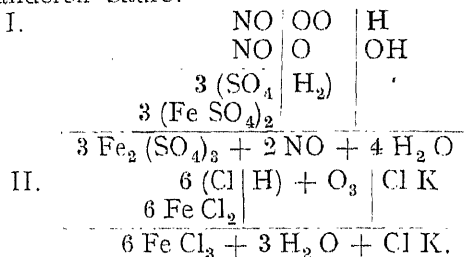
$$\begin{array}{rl} 2\,(Fe\,(CN)_6 & K_3) \\ 3\,(Fe & SO_4) \\ \hline \multicolumn{2}{c}{[Fe\,(CN)_6]_2\,Fe_3 + 3\,SO_4\,K_2.} \end{array}$$

Schwefelcyankalium, $K\,S\,CN$, erzeugt in *oxydfreien* Oxydulsalzlösungen *keine rote* Färbung.

Überführung der Ferrosalze in Ferrisalze.

Salpetersäure, ferner **Salzsäure und chlorsaures Kalium** verwandeln die Eisenoxydulsalze in Oxydverbindungen; die Umwandlung erfolgt in beiden Fällen rasch und vollständig beim Erwärmen, die Oxydation

mit Salpetersäure[1]) besonders leicht bei Gegenwart einer anderen Säure:

I.
$$\begin{array}{r|l|l} NO & OO & H \\ NO & O & OH \\ 3\,(SO_4 & H_2) & \\ 3\,(Fe\,SO_4)_2 & & \end{array}$$
$$\overline{3\,Fe_2\,(SO_4)_3 + 2\,NO + 4\,H_2\,O}$$

II.
$$\begin{array}{r|l|l} 6\,(Cl & H) + O_3 & Cl\,K \\ 6\,Fe\,Cl_2 & & \end{array}$$
$$\overline{6\,Fe\,Cl_3 + 3\,H_2\,O + Cl\,K.}$$

Die Lösung nimmt in beiden Fällung die gelbe Farbe der Oxydsalze an.

b) Reaktionen der Eisenoxydsalze.[2])

Die Lösungen der meisten Eisenoxydsalze sind gelb gefärbt; die Färbung ist besonders in der Wärme eine sehr intensive: eine Flüssigkeit, welche nur so wenig Eisen chlorid enthält, daß sie in der Kälte fast farblos erscheint, wird beim Erhitzen stark gelb, beim Erkalten wieder farblos. — Schüttelt man stark salzsaure Lösungen von Eisenoxydsalzen wiederholt mit Äther, so nimmt letzterer sämtliches Eisen als Chlorid auf.[3])

Schwefelwasserstoff reduziert Eisenoxydsalze unter Ausscheidung von Schwefel (die gelbe Farbe der Lösung verschwindet): $2\,Fe\,Cl_3 + H_2\,S = 2\,Fe\,Cl_2 + 2\,Cl\,H + S$.

Infolge der gleichzeitigen Bildung von Salzsäure kann kein Schwefeleisen ausfallen.

Schwefelammonium: schwarzer Niederschlag, nach älteren Angaben Eisensulfür gemengt mit Schwefel.[4])

---

1) Setzt man zu relativ viel Eisenoxydulsalz wenig Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit braun, weil das entstandene Stickoxydgas sich im überschüssigen Eisenoxydulsalz mit brauner Farbe löst. Beim Schütteln oder Erwärmen, sowie auf Zusatz von mehr Salpetersäure verschwindet die Färbung wieder.

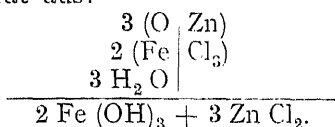
2) Versuchslösung: $Fe\,Cl_3$.

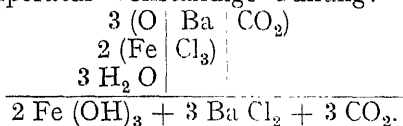
3) Rothe, Ztg. **16.** R. 277. — Stahl und Eisen **1892.** 1052. — Wedding. Ztg. **17.** R. 133.

4) S. hierzu Stokes, Z. Bl. **78.** I. 1663 und Malfatti, Z. **47.** 133.

Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak fällen das Eisen als braunes Oxydhydrat, Fe $(OH)_3$.[1]) Gemenge von Oxyd- und Oxydul-Salz geben einen schwarzen Niederschlag von Oxyduloxydhydrat.

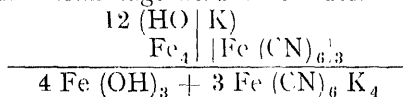
Zinkoxyd (Zn O), sowie Quecksilberoxyd (Hg O) fällen bei gewöhnlicher Temperatur sofort alles Eisen als Oxydhydrat aus:

$$\begin{array}{r|l} 3\,(O & Zn) \\ 2\,(Fe & Cl_3) \\ 3\,H_2O & \\ \hline \end{array}$$
$$2\,Fe\,(OH)_3 + 3\,Zn\,Cl_2.$$

Kohlensaures Barium (Calcium): schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Fällung:

$$\begin{array}{r|l|l} 3\,(O & Ba & CO_2) \\ 2\,(Fe & Cl_3) & \\ 3\,H_2O & & \\ \hline \end{array}$$
$$2\,Fe\,(OH)_3 + 3\,Ba\,Cl_2 + 3\,CO_2.$$

Ferrocyankalium: selbst bei sehr starker Verdünnung dunkelblauer Niederschlag von Berliner Blau (sehr empfindliche Reaktion):

$3\,Fe\,(CN)_6\,K_4 + 4\,Fe\,Cl_3 = [Fe\,(CN)_6]_3\,Fe_4 + 12\,K\,Cl$ unlöslich in Salsäure (deren Anwesenheit sogar die Reaktion begünstigt), etwas löslich in Ferrocyankalium.

Sind nur Spuren von Eisen vorhanden, so entsteht durch wenig Ferrocyankalium nur eine grüne Lösung, aus welcher sich nach und nach der blaue Niederschlag absetzt. Durch Kalilauge wird der Niederschlag zersetzt:

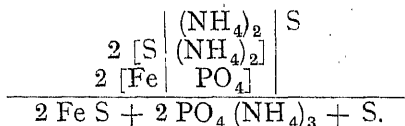
$$\begin{array}{r|l} 12\,(HO & K) \\ Fe_4 & [Fe\,(CN)_6]_3 \\ \hline \end{array}$$
$$4\,Fe\,(OH)_3 + 3\,Fe\,(CN)_6\,K_4$$

Ferricyankalium: dunkelbraune Färbung, aber kein Niederschlag.

Rhodankalium (Schwefelcyankalium, KSCN) im Überschusse zugesetzt, erzeugt eine blutrote Färbung

1) Verhalten bei Gegenwart organischer Substanzen: Roszkowski, Z. anorg. **14.** 1.

(Bildung von löslichem Eisenrhodanid, Fe $(SCN)_3$.[1]) Beim Schütteln der Flüssigkeit mit Äther nimmt letzterer unter Rotfärbung die Verbindung Fe $(SCN)_3$ auf, die unten befindliche wässerige Flüssigkeit dagegen wird farblos. Diese Reaktion ist äußerst empfindlich;[2]) doch muß man bei der Prüfung auf Spuren von Eisenoxydverbindungen viel von dem Reagens anwenden, um eine blaßrote Färbung zu erhalten. Salzsäure befördert das Auftreten der Färbung. Bei Gegenwart von essigsaurem Natrium entsteht die rote Farbe überhaupt nur nach vorherigem Zusatze von überschüssiger Salzsäure.

Phosphorsaures Natrium: weißgelber Niederschlag von Triphosphat (PO_4 Fe), löslich in Salzsäure, sowie in essigsaurem Eisenoxyd, unlöslich in Essigsäure,[3]) zersetzbar durch Schwefelammonium:

$$\begin{array}{r|c|l} & (NH_4)_2 & S \\ 2\ [S & (NH_4)_2] & \\ 2\ [Fe & PO_4] & \\ \hline \multicolumn{3}{c}{2\,FeS + 2\,PO_4(NH_4)_3 + S.} \end{array}$$

Essigsaures Natrium fällt Eisenoxydsalze in der Kälte nicht, färbt sie indes bei Abwesenheit freier Mineralsäuren rot unter Bildung von löslichem Eisenacetat, Fe $(C_2H_3O_2)_3$; beim Kochen der verdünnten, wenig freie Essigsäure enthaltenden Lösung fällt alles Eisen als basisch essigsaures Salz aus, gleichzeitig entsteht Essigsäure (vgl. Al S. 101).

---

1) Manganini, Z. phys. **8.** 4. — Rosenheim u. Cohn, Z. anorg. **27.** 300. — S. auch Mc. Intosh, C. Bl. **74.** II. 1234.

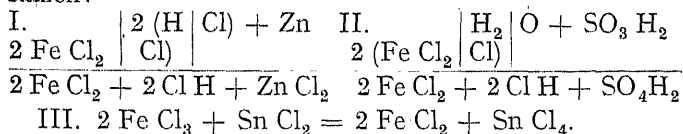
2) Warme, salpetersäurehaltige Flüssigkeiten dürfen nicht mit Rhodankalium versetzt werden, da letzteres mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs heftig reagiert unter Auftreten einer ähnlichen (freilich unbeständigen) Rotfärbung.

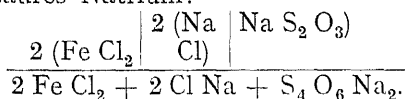
3) Aus der kalten essigsauren Lösung der phosphorsauren alkalischen Erden kann man deshalb durch Fe''' (in Form von $FeCl_3$) das PO_4''' ausfällen.

Reduktion der Eisenoxydsalze.

Zink und Salzsäure, schweflige Säure, Zinnchlorür reduzieren in saurer Lösung die Oxydsalze zu Oxydulsalzen:

$$\begin{array}{l|l|l}
\text{I.} & 2\,(H & Cl) + Zn \\
2\,Fe\,Cl_2 & Cl) & \\
\hline
\multicolumn{3}{l}{2\,Fe\,Cl_2 + 2\,Cl\,H + Zn\,Cl_2}
\end{array}
\qquad
\begin{array}{l|l|l}
\text{II.} & H_2 & O + SO_3\,H_2 \\
2\,(Fe\,Cl_2 & Cl) & \\
\hline
\multicolumn{3}{l}{2\,Fe\,Cl_2 + 2\,Cl\,H + SO_4H_2}
\end{array}$$

$$\text{III.}\quad 2\,Fe\,Cl_3 + Sn\,Cl_2 = 2\,Fe\,Cl_2 + Sn\,Cl_4.$$

Thioschwefelsaures Natrium ($S_2\,O_3\,Na_2$) ruft in neutralen[1]) Eisenoxydsalzlösungen eine dunkelviolette Färbung hervor, welche nach kurzer Zeit wieder verschwindet; das Eisensalz wird reduziert und es entsteht tetrathionsaures Natrium:

$$\begin{array}{r|c|l}
 & 2\,(Na & Na\,S_2\,O_3) \\
2\,(Fe\,Cl_2 & Cl) & \\
\hline
\multicolumn{3}{c}{2\,Fe\,Cl_2 + 2\,Cl\,Na + S_4\,O_6\,Na_2.}
\end{array}$$

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Eisenoxyd ($Fe_2\,O_3$), metallisches Eisen.

Eisenoxyd ($Fe_2\,O_3$) wird erhalten durch Glühen[2])

1) von Eisensalzen mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren (bei Abwesenheit anderer nicht flüchtiger Substanzen),
2) von Eisenoxydhydrat,
3) von basisch essigsaurem Eisen.

ad 2) Abscheidung des Eisens als Oyxdhydrat:

Das Eisen muß als Oxydsalz vorhanden sein; Oxydulverbindungen sind zuerst durch Salpetersäure

1) In saurer Lösung wird das thioschwefelsaure Natrium zersetzt: $S_2\,O_3\,Na_2 + 2\,ClH = S + SO_2 + OH_2 + 2\,Cl\,Na$.

2) Geglühtes Eisenoxyd ist in Säuren unlöslich; durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium wird es in lösliches Ferrisulfat verwandelt. (Vergl. S. 99 und Classen, Z. **17.** 182, ferner Borntraeger, Z. **38.** 774.)

oder durch chlorsaures Kalium und Salzsäure zu oxydieren.

Die Lösung wird mit Ammoniak[1]) in geringem Überschusse versetzt und gekocht. Den Niederschlag wäscht man zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit heißem Wasser aus, trocknet und glüht ihn.

ad 3) Abscheidung des Eisens als basisch essigsaures Salz:

Die schwach mineralsaure verdünnte Lösung des Eisenoxydsalzes (s. 2) wird mit einer hinreichenden Menge von essigsaurem Natrium versetzt und kurze Zeit[2]) zum Kochen erhitzt, bis sie gerade farblos geworden ist, und kochend heiß filtriert. Den Niederschlag wäscht man anfangs durch Dekantieren, später auf dem Filter mit kochendem Wasser aus, trocknet und glüht ihn.

Metallisches Eisen erhält man durch elektrolytische Abscheidung:

Bei Gegenwart von oxalsaurem Ammoniak: Man löst 8 g krystallisiertes oxalsaures Ammoniak in möglichst wenig Wasser und setzt hiezu (nicht umgekehrt) die Eisensalzlösung, welche im Maximum 1 g Metall als Oxyd oder Oxydul, Chlorverbindung oder Sulfat, aber nicht als Nitrat enthalten darf,[3]) nachdem dieselbe vorher mit Ammoniak bis zur Entstehung einer schwachen Trübung neutralisiert worden war. Man verdünnt dann auf ein passendes Volumen und elektrolysiert unter Erwärmen mit $N \cdot D_{100} = 0,5 - 1,0$ A.[4]) Das Ende der Fällung kann

1) Betr. Fällung mittelst Kaliumjodidjodat s. B. **34.** 467. (vergl. Al S. 103.)

2) Bei längerem Kochen wird der Niederschlag schleimig und läßt sich schwer auswaschen.

3) Unschädlich ist die Gegenwart von Phosphaten, Sulfaten und Chloriden der Alkalien, schädlich dagegen die Anwesenheit von Nitraten, oxalsaurem Kalium und einer größeren Menge freier Oxalsäure.

4) Classen, Z. El. **1.** 288, empfiehlt $N \cdot D_{100} = 1,5$ A ohne Erwärmen.

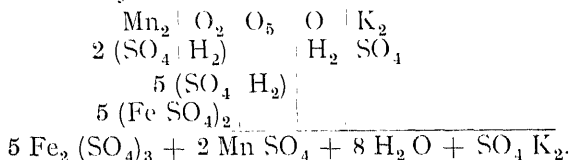
in einer Probe durch Rhodankalium unter Zusatz eines großen Überschusses von Salzsäure (eventuell nach vorheriger Oxydation) erkannt werden. Die Elektrolyse muß nach völliger Fällung des Eisens unterbrochen werden, da sonst (durch Reduktion von gebildetem Carbonat) Kohlenstoff ausfällt.[1] Der Niederschlag ist stahlgrau und kompakt, er darf nach Stromunterbrechung ausgewaschen und bei 100° getrocknet werden.

Durch die Elektrolyse wird das oxalsaure Ammoniak in kohlensaures verwandelt; man neutralisiert deshalb von Zeit zu Zeit mittelst Oxalsäurelösung (auf das durchlöcherte Uhrglas aufgießen!), um die Abscheidung von Hydroxyd zu verhüten.[2]

Massanalytische Bestimmung.

1) Bestimmung von Eisenoxydulverbindungen durch Kaliumpermanganat.[3]

a) Prinzip. Eisenoxydulsalz wird bei Gegenwart von überschüssiger Säure durch Kaliumpermanganat in Eisenoxydsalz verwandelt, wobei die intensiv rote Farbe des Permanganats verschwindet, solange noch Eisenoxydulsalz vorhanden ist:

$$\begin{array}{l}
\quad\; Mn_2 \mid O_2 \;\; O_5 \;\; O \mid K_2 \\
2\,(SO_4 \mid H_2) \qquad \mid H_2 \;\; SO_4 \\
\qquad 5\,(SO_4 \;\; H_2) \mid \\
5\,(Fe\,SO_4)_2 \qquad \mid \\
\hline
5\,Fe_2\,(SO_4)_3 + 2\,Mn\,SO_4 + 8\,H_2O + SO_4\,K_2.
\end{array}$$

b) Maßflüssigkeit: $\frac{1}{10}$-n-Kaliumpermanganat, bereitet nach S. 138. Die Urprüfung (Titerstellung) kann nun vorgenommen werden

1) durch schwefelsaures Eisenoxydulammoniak,
2) durch Oxalsäure,

---

1) Verwer, Ztg. **25.** 792.
2) E. L. M. — Classen u. v. Reis, B. **14.** 1625. 2771. — S. hiezu Avery u. Dales, B. **32.** 2233.
3) Marguerite, Ann. ch. (3) **18.** 244.

3) auf jodometrischem Wege,
4) mittelst Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 140).[1])

Titerstellung durch schwefelsaures Eisenoxydulammon.

Das Ammoniumferrosulfat ($Fe\,SO_4 \cdot SO_4\,(NH_4)_2 \cdot 6\,H_2O$) ist (im festen Zustande) sehr luftbeständig. Es kann deshalb (wenn frei von Oxydsalz!) als Titersubstanz benützt werden. Man löst eine genau abgewogene Menge (ca. 1 g) desselben in Wasser, setzt 20—30 ccm 10-proz. Schwefelsäure zu und läßt die Permanganatlösung (Glashahnbürette!) unter fortwährendem Umrühren zufließen, bis die Flüssigkeit gerade bleibend rot gefärbt erscheint, d. h. bis eine Spur überschüssigen Oyxdationsmittels vorhanden ist. Da 392,2 g des Doppelsalzes 55,9 g Eisen enthalten, so ist wenn p g Salzes abgewogen und a ccm der Permanganatlösung verbraucht wurden, der Titer t der letzteren

$$t = \frac{p}{a} \cdot \frac{55,9}{392,2} = \frac{p}{a} \cdot 0,1425.$$

Bei völlig richtiger $\frac{1}{10}$-n-Lösung sollte 1 ccm 0,03922 g Ammonferrosulfat und 0,00559 g $Fe^{\cdot\cdot}$ entsprechen; zumeist benützt man den Index nach S. 91.

Titerstellung durch Oxalsäure.

Ausführung nach S. 139. Da hier je 1 Mol. krystallisierte Oxalsäure (= 126 g) äquivalent ist 2 At. Eisen (= 111,8 g), so ist der Titer t, wenn p g Oxalsäure abgewogen und a ccm Permanganatlösung verbraucht wurden, in bezug auf Eisen $= \frac{p}{a} \cdot \frac{111,8}{126} = \frac{p}{a} \cdot 0,8869.$

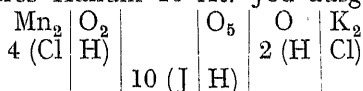
---

1) Die früher häufig benützte Titerstellung mittelst Blumendraht erscheint nicht ratsam. Classen (Ausgew. Methoden I. 450) empfiehlt zum gleichen Zweck elektrolytisch bereitetes reines Eisen; desgl. Treadwell, quantit. Analyse **1907.** 77. — Anwendung von Ferrocyankalium: Schröder, Ztg. **23.** 558.

Titerstellung auf jodometrischem Wege.

Läßt man Permanganatlösung in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von überschüssigem Jodkalium eintropfen, so werden augenblicklich auf je 2 Mol. übermangansaures Kalium 10 At. Jod ausgeschieden:

Mn_2	O_2		O_5	O	K_2
4 (Cl	H)			2 (H	Cl)
		10 (J	H)		

$$2\,Mn\,Cl_2 + 10\,J + 8\,H_2O + 2\,Cl\,K.$$

Das ausgeschiedene Jod wird durch $\frac{1}{10}$-n-Natriumthiosulfat maßanalytisch bestimmt (s. S. 113). Je 1 At. Jod (= 126,97 g) entspricht 1 At. Eisen (= 55,9 g), folglich ist, wenn p g Jod gefunden und a ccm Permanganatlösung verbraucht wurden, der Titer der Löung

$$t = \frac{p}{a} \cdot \frac{55,9}{126,97} = \frac{p}{a} \cdot 0,4403.$$

c) Ausführung. 1) Bei Abwesenheit von Salzsäure oder Chlormetallen. In Wasser lösliche Oxydulsalze werden direkt nach der Auflösung mit viel überschüssiger Schwefelsäure[1]) versetzt und titriert bis zum Stehenbleiben der roten Farbe. In Wasser unlösliche Oxydulverbindungen löst man im luftfreien[2]). Kohlensäurestrome in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen, setzt nach dem Erkalten überschüssige Schwefelsäure hinzu und titriert dann. — Will man Eisenoxydsalz nach dieser Methode bestimmen, so reduziert man dasselbe zuerst mit Zink in schwefelsaurer Lösung.[3])

2) Bei Gegenwart von Salzsäure ist die Methode in anderer Weise anzuwenden, einerseits weil hier die Reaktion nicht glatt nach S. 149 verläuft,[4]) (s. S. 139), andererseits weil im Falle 2) Eisen-

1) Vergl. S. 139.

2) Hiezu geeigneter Kipp-Apparat: Henz, Ztg. **26.** 386.

3) Anwendung von Zinkstaub: Z. **29.** 597, von Palladiumwasserstoff: Gintl, Z. ang. **1902. 424.**

4) S. hiezu besonders Manchot, Ann. **325.** 105.

chlorid entsteht, welches die Lösung gelb färbt und so durch Bildung einer Mischfarbe die Erkennung der Endreaktion erschwert. Die erstere Fehlerquelle wird vermieden durch Zusatz von Mangansulfat,[1] der zweite Mißstand durch Zugabe von Phosphorsäure (Bildung von farblosem Ferriphosphat).[2] Beide Stoffe werden mit der anzuwendenden Schwefelsäure vermischt: 20 g krystallisiertes Mangansulfat werden in 100 ccm Wasser mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst (A), andererseits werden 100 ccm Phosphorsäure (sp. G. 1,3) mit 60 ccm Wasser verdünnt und dann vorsichtig mit 40 ccm Schwefelsäure (sp. G. 1,8) versetzt (B); nach dem Erkalten vermischt man B mit A.

Die Methode gelangt ferner hauptsächlich zur Anwendung in denjenigen Fällen, in welchen das Eisen ursprünglich als Oxydverbindung vorliegt, also zuerst reduziert werden muß. Hiezu benützt man Zinnchlorür[3] und der Überschuß dieses Reduktionsmittels wird durch Quecksilberchlorid (5 g in 100 ccm) beseitigt.

Die Ausführung gestaltet sich dann folgendermaßen:[4]

Die heiße salzsaure Lösung (ca. 1 g Oxydsalz in 20 ccm) wird allmählich mit Zinnchlorür versetzt, bis sie entfärbt ist, dann verdünnt man mit ausgekochtem, erkaltetem Wasser auf ca. 100 ccm, gibt das nötige Quecksilberchlorid, nochmals ca. 300 ccm Wasser, endlich 6 ccm der obigen sauren Mangansulfatlösung hinzu und titriert nun mit Permanganat bis zum Stehenbleiben der roten Farbe.

---

1) Kessler, Pogg. Ann **118. 48.** — **119. 225.** — Zimmermann, B. **14.** 779. — Manchot, l. c.

2) Methode von Reinhardt, Ztg. **13. 323.**

3) 250 g gelöst in 100 ccm konz. Salzsäure, verdünnt auf 1 Liter.

4) Anwendung auf Schwefel- und Kohlenstoffhaltige Roh-Materialien: Reinhardt, l. c.

2) Bestimmung von Eisenoxydulsalzen durch Kaliumbichromat.

a) Prinzip. Eisenoxydul wird in saurer Lösung durch Kaliumbichromat oxydiert; dabei entspricht je 1 Mol. Bichromat 6 At. Fe$^{\cdot\cdot}$. (s. II S. 112).

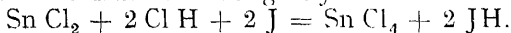
b) Maßflüssigkeit. 8,781 g frisch geschmolzenes reines Kaliumbichromat werden in 1 Liter Wasser gelöst: 100 ccm dieser Lösung sollen 1 g Eisen entsprechen.[1]) Als Titersubstanz dient Ammoniumferrosulfat.

c) Indikator: Ferricyankalium, welches mit Eisenoxydulsalz einen blauen Niederschlag gibt (Tüpfelanalyse).

d) Ausführung. Zu der Eisenoxydulsalzlösung läßt man die Lösung des Kaliumchromats in der Kälte fließen und bringt von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen Ferricyankalium zusammen. Die Oxydation ist beendigt, sobald hiebei kein blauer Niederschlag mehr entsteht.

3) Bestimmung von Eisenoxydverbindungen mit Zinnchlorür.[2])

a) Prinzip. Eisenoxydsalze werden in saurer Lösung durch Zinnchlorür reduziert (s. S. 147). Die gelben Lösungen werden dabei farblos. Da jedoch dieser Farbenübergang besonders bei künstlicher Beleuchtung nicht genügend scharf beobachtet werden kann, wendet man einen Überschuß der Zinnchlorürlösung an und bestimmt den Überschuß mit Hilfe einer Jodlösung (Restanalyse).[3]) Durch Jod wird nämlich Zinnchlorür in salzsaurer Lösung oxydiert zu Zinnchlorid:

$$Sn\,Cl_2 + 2\,Cl\,H + 2\,J = Sn\,Cl_4 + 2\,JH.$$

b) Maßflüssigßeiten. Zinnchlorürlösung. Man löst circa 25 g kryst. Zinnchlorür in

---

1) Betr. $\frac{1}{10}$-n-Bichromat-Lösung s. S. 112.

2) R. Fresenius, Z. **1.** 26. — S. außerdem Moraht, Z. anorg. **1.** 211. — Norton jr., ibid. **21.** 177. — Haswell, Z. ang. **15.** 1265.

3) S. hiezu Uelsmann, Z. **16.** 50.

60 ccm konz. Salzsäure (1,19) und verdünnt auf 1 Liter. (Veränderlich durch Luftsauerstoff!)

Jodlösung. Man löst 18 g Jodkalium und 10 g Jod in ca. 50—100 ccm Wasser und verdünnt diese Flüssigkeit auf 1 Liter.

Man ermittelt zunächst die Beziehung zwischen den beiden Maßflüssigkeiten, indem man ein abgemessenes Volumen Zinnchlorür mit Stärkelösung als Indikator (s. S. 115) versetzt und dann die Jodlösung zufließen läßt bis zur bleibenden Blaufärbung. Sodann stellt man die Zinnchlorürlösung auf Eisen ein:

Man wägt ca. 0,3 g reines Eisenoxyd[1]) (erhalten durch [nicht allzustarkes] Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul) genau ab, löst es in Salzsäure, kocht die Lösung und versetzt mit der Zinnchlorürlösung in geringem Überschusse. Hierauf wird rasch abgekühlt und etwas Stärkelösung zugegeben; dann titriert man mit Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung. Aus der verbrauchten Jodlösung wird das entsprechende Volumen Zinnchlorür berechnet und dieses von der angewandten Gesamtmenge subtrahiert. Die Differenz ergibt dasjenige Volumen Zinnchlorür, welches dem abgewogenen Eisenoxyd entspricht, und hieraus findet man den Titer der Lösung.

c) Ausführung. Die Eisenoxydsalzlösung, welche weder freies Chlor noch Salpetersäure enthalten darf, wird wie bei der Titerstellung mit überschüssigem Zinnchlorür versetzt und der Überschuß des letzteren durch Jodlösung zurücktitriert.

Bestimmung von Eisenoxydul und Eisenoxyd nebeneinander.

Nachdem man in einer Probe sämtliches Eisen in Eisenchlorid verwandelt hat, bestimmt man die Gesamtmenge desselben entweder maßanalytisch (durch Titra-

1) Anwendbar ist auch elektrolyt. gefälltes Eisen (s. S. 150 Anm.), das nach dem Abwägen in Salzsäure gelöst und mit chlorsaurem Kalium oxydiert wird (unter Wegkochen des Cl-Überschusses).

tion mit Zinnchlorür) oder gewichtsanalytisch (durch Fällung mit Ammoniak). Hierauf löst man eine andere Probe im (luftfreien) Kohlensäurestrome auf und bestimmt in der erhaltenen Lösung entweder das Oxydul- oder das Oxyd-Salz maßanalytisch nach einer der oben beschriebenen Methoden. Die Menge des nicht direkt bestimmten Bestandteils ergibt sich dann aus der Differenz.

Trennungen.

Eisen und Mangan.[1]) Die folgenden Trennungen beider Metalle sind nur möglich, wenn das Eisen als Oxyd-, das Mangan als Oxydul-Salz vorhanden ist: Eisenoxydulsalze müssen also zuerst oxydiert werden.

1) Man versetzt die kalte Lösung der Chlormetalle mit einem Überschusse von aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, schüttelt um, filtriert rasch mit der Saugpumpe und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alles Eisen als Oxydhydrat, außerdem Spuren von Mangan. Man löst ihn deshalb mit heißer Salzsäure auf, verjagt die überschüssige Säure durch Verdampfen und wiederholt die Fällung durch Quecksilberoxyd. Durch Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages erhält man wägbares Eisenoxyd. Die Filtrate werden entweder konzentriert, mit Quecksilberoxyd versetzt und verdampft, beim Glühen des getrockneten Rückstandes hinterbleibt dann Mn_3O_4 oder man bestimmt das Mangan durch Titration mit Permanganat.

2) Die kalte Lösung der beiden C h l o r metalle wird mit kohlensaurem Barium versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird abfiltriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Nach Abscheidung des Bariums durch Schwefel-

1) S. auch Keßler, Z. **18.** 2. — Classen, Z. **18.** 175. 379. — Beilstein u. Jawein, B. **12.** 1528. — Trennung durch Formiat, Funk, Z. **45.** 489.

säure fällt man das Eisen durch Ammoniak. Im Filtrate von Barit-Niederschlage wird das Mangan durch frisch bereitetes (sulfatfreies!) Schwefelammonium abgeschieden. [1])

3) Die Lösung wird mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, mit essigsaurem Natrium versetzt und kurze Zeit gekocht. Hiedurch fällt alles Eisen mit geringen Mengen von Mangan als basisch essigsaures Salz aus. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure und wiederholt die Fällung, wodurch ein manganfreier Niederschlag erhalten wird, der nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Eisenoxyd verwandelt wird. Aus den vereinigten Filtraten und Waschwässern fällt man das Mangan (nach Neutralisation derselben durch Ammoniak) mittelst Schwefelammonium.

Eisen und Zink. [2]) 1) Die Lösung, welche das Eisen als Oxydsalz enthalten muß, wird mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und mit essigsaurem Natrium gekocht. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt. Das Zink wird aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon gefällt.

2) Man neutralisiert die Lösung (welche das Eisen als Oxyd- oder Oxydulsalz enthalten kann), setzt Essigsäure und essigsaures Natrium hinzu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Sollte das gefällte Schwefelzink durch beigemengtes Schwefeleisen grau sein, so läßt man es bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, [3]) und erhält es dann vollkommen weiß. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, in dem Filtrate fällt man das Eisen nach dem Neutralisieren mit Ammoniak durch Schwefelammonium.

---

1) Kritische Prüfung dieser, sowie der übrigen Methoden zur Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Nickel u. Kobalt: K. Daniel, Dissertation, München 1894.

2) S. außerdem Zimmermann, Ann. **199.** 5. u. **204.** 226.

3) Rose, Analyt. Ch. 6. Aufl. II. 118.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Nickel ist es vorteilhaft, Ameisensäure an Stelle von Essigsäure zu verwenden. Man verdünnt in diesem Falle die Lösung soweit, daß ihr Gehalt an Zinkoxyd nicht mehr als 0,1% beträgt, fügt ein Volumenprozent Ameisensäure (1,2 spez. Gew.) und wenig ameisensaures Natrium hinzu, erwärmt auf 59—60° und sättigt durch einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser, dem 1% freie Ameisensäure zugesetzt wurde, gewaschen.[1]) — Fällung des Eisens wie oben.

3) Selbstverständlich kann man das Eisen neben Zink auch maßanalytisch bestimmen, z. B. durch übermangansaures Kalium (nach vorheriger Reduktion).

Eisen und Chrom.[2]) 1) Man schmilzt die Substanz mit Salpeter und Soda. Durch Kochen der Schmelze mit Wasser erhält man eine Lösung von chromsaurem Alkali, in welcher das Chrom nach früheren Angaben bestimmt wird; das ungelöst bleibende Eisenoxyd wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

2) Zu der mit überschüssiger Alkalilauge versetzten Lösung wird eine genügende Menge von gesättigtem Bromwasser gegeben, dann erhitzt man zuerst schwach und kocht schließlich, wodurch das Chrom in lösliches Chromat verwandelt wird, während das Eisen als Oxydhydrat ausgeschieden bleibt. Man filtriert ab, wäscht mit heißem Wasser aus und bestimmt im Rückstande das Eisen, während man die filtrierte Flüssigkeit durch Essigsäure schwach sauer macht und das Chrom als chromsaures Barium abscheidet.

3) Beide Metalle werden durch Ammoniak als Oxydhydrate gefällt, der ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, geglüht und (weil hygroskopisch) im Wägeröhrchen gewogen. Die Hauptmenge des fein zer-

1) Delffs, Z. f. Ch. **3.** 4. — Hampe, Ztg. **9.** 543. — v. Berg, Z. **25.** 512. — Bragard, Z. **27.** 209.

2) S. auch v. Knorre, Z. ang. **16.** 1097.

riebenen Glührückstandes wird nun in einem Porzellanschiffchen neuerdings abgewogen, dieses in eine Glasröhre geschoben und im Wasserstoffstrome stark geglüht, bis der Rückstand grau erscheint, wobei nur das Eisenoxyd zu Metall reduziert wird. Man läßt im Wasserstoffstrome erkalten, verdrängt den Wasserstoff durch Kohlensäure[1]) und wägt wieder: der Gewichtsverlust ergibt den Sauerstoff des Eisenoxyds im Schiffchen; hieraus läßt sich, nach Umrechnung vom Teil aufs Ganze, die Gesamtmenge des Eisenoxyds ermitteln. Durch Subtraktion findet man endlich die Menge des Chromoxyds. (Nur anwendbar, wenn die Menge des Eisens jene des Chroms wesentlich überwiegt!)

4) Man versetzt die Lösung mit reinem, neutralem weinsaurem Kalium, dann mit Ammoniak und Schwefelammonium. Das ausgeschiedene Schwefeleisen wird mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und in Oxyd verwandelt. Aus dem Filtrate fällt man das Chrom als Phosphat.

Eisen und Aluminium.[2]) 1) Man tröpfelt die salzsaure Lösung der beiden Metalle in eine nicht zu verdünnte, kochende Lösung von Kalihydrat.[3]) Das Eisen scheidet sich vollständig als Oxydhydrat ab, das Aluminium fällt man aus dem mit Salzsäure neutralisierten Filtrate durch Ammoniak aus. Der Eisenniederschlag wird (wegen des möglichen Kali-Gehaltes) zweckmäßig nochmals in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt.

2) Man verfährt wie bei der Trennung von Eisen und Chrom (3).

---

1) Nach Treadwell, quantit. Analyse **1907.** 74. — Das mit Wasserstoff gesättigte Eisen wäre leicht angreifbar durch den Sauerstoff der Luft (Daniel, Z. anorg. **34.** 395).

2) S. auch Ilinski u. v. Knorre, B. **18.** 2728. — Gooch u. Havens, Z. anorg. **21.** 21. — Anwendung von Phenylhydrazin: Heß u. Campbell, Ztg. **23.** R. 272.

3) Anwendung von Natriumsuperoxyd: Glaser, Ztg. **21.** 678.

3) Man fällt das Eisen bei Gegenwart von weinsaurem Alkali durch Schwefelammonium [vgl. Eisen und Chrom (4)]. Das Filtrat kann man entweder eindampfen und den Rückstand schwach glühen (das hiebei verbleibende Aluminiumoxyd wird dann in Salzsäure gelöst und das Aluminium durch Ammoniak gefällt); oder man bestimmt im Filtrate die Tonerde als Phosphat nach Carnot.[1])

4) Die neutralisierte und stark verdünnte Lösung wird mit einigen Tropfen schwefliger Säure, dann mit Natriumthiosulfat versetzt, bis alles Eisenoxydsalz reduziert ist, und hierauf mit einem Überschuß von Thiosulfat gekocht, bis jede Spur von Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag hinterläßt beim anhaltenden Glühen über dem Gebläse reines Aluminiumoxyd; das Filtrat wird noch weiter eingedampft, die sich hiebei allenfalls ausscheidende Tonerde gesammelt und mit dem Hauptniederschlage vereinigt. Dann zersetzt man das überschüssige Thiosulfat durch Salzsäure und fällt schließlich das Eisen durch Ammoniak und Schwefelammonium.

Eisen, Mangan, Zink, Chrom und Aluminium.

I. Qualitativer Nachweis.[2]) a) Man kocht eine kleine Probe der salzsauren Lösung, welche keine Ammonsalze enthalten darf, mit essigsaurem Natrium und Bromwasser, und beobachtet, ob dabei eine bleibende Gelbfärbung auftritt (Chrom).

Bei Anwesenheit von Chrom kann man entweder die ganze Lösung ebenso behandeln, wodurch Eisen, Aluminium und Mangan (letzteres als Hyperoxyd) ausfallen. Das Filtrat kann einfach mittelst kohlensauren Natriums auf Zink geprüft werden; den Niederschlag löst man in möglichst wenig heißer Salzsäure und kocht die Lösung jetzt nur mit essigsaurem Natrium; Mangan bleibt gelöst und kann durch Schwefelammonium (Neutralisieren!) nachge-

1) C. r. **93.** 154.

2) Vergl. die Anm. S. 62.

wiesen werden; Eisen gibt sich, falls nicht bloß Spuren vorliegen, schon durch die Farbe des Niederschlages zu erkennen (eventuell Prüfung der salzsauren Lösung mittelst Rhodankalium!); Aluminium ist aus dem Niederschlage durch Alkalilauge ausziehbar und in dieser mittelst Chlorammonium nachzuweisen.

Oder man bereitet in einer Porzellanschale eine Mischung von gleichen Volumen ca. 20-proz. Natronlauge und 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd,[1] trägt die Lösung der Metallchloride unter Umrühren ein, erwärmt schwach, verdünnt und filtriert. Der Niederschlag kann $Fe(OH)_3$ und MnO_3H_2, die alkalische Lösung Al und Zn neben CrO_4'' enthalten. Ein Teil des Niederschlages wird in Salzsäure (a), ein zweiter in verdünnter Salpetersäure (b) gelöst: (a) prüft man mit KSCN auf $Fe^{\cdots}$, (b) mit PbO_2 auf Mn. Obige Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit Salmiak und wenig Ammoniak gekocht (Al?), hierauf wenn nötig filtriert, essigsauer gemacht, und heiß mit Chlorbarium versetzt, bis sämtliches CrO_4'' gefällt ist; das Filtrat wird schließlich mit SH_2 behandelt (Zn?).

Bei Abwesenheit von Chrom oxydiert man etwa vorhandenes Eisen durch Salpetersäure, fällt Eisen und Aluminium durch Kochen mit essigsaurem Natrium und untersucht den Niederschlag auf die beiden Metalle wie eben beschrieben. Im Filtrate wird zuerst das Zink durch Schwefelwasserstoff, dann das Mangan durch Schwefelammonium nachgewiesen.

b) Man oxydiert etwa vorhandenes Oxydul-Eisen (Vorprüfung mit Ferricyankalium!) durch Erhitzen mit Salpetersäure und versetzt, nach Zugabe von etwas Chlorammonium, mit Ammoniak in der Wärme, wodurch Eisen, Chrom und Aluminium ausfallen; den mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag löst man in wenig Salzsäure und gibt Alkalilauge in nicht

---

1) Verwendbar ist auch eine wäßrige Lösung von Natriumhyperoxyd.

allzu großem Überschusse hinzu; ist die alkalische Lösung grün, so verdünnt man mit Wasser und fällt durch Kochen das Chrom; Aluminium bleibt gelöst: Prüfung nach S. 99 mit Chlorammonium usw. Das Filtrat vom Ammoniakniederschlage ist mit Schwefelwasserstoff auf Zink (Ansäuern mit Essigsäure!) und endlich mit Schwefelammonium auf Mangan zu prüfen. (Kontrole des letzten Niederschlages mittelst Bleisuperoxyd oder Salpeterschmelze S. 128.)

II. Quantitative Trennung. Die (neutralisierte) SO_4-freie Lösung, welche das Eisen als Oxydsalz enthalten muß, wird mit kohlensaurem Barium versetzt. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird abfiltriert und der Niederschlag, welcher Eisen, Chrom und Aluminium als Oxydhydrate neben überschüssigem kohlensaurem Barium enthält, mit kaltem Wasser ausgewaschen.[1] Im Filtrate fällt man zuerst das Zink nach Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Natrium durch Schwefelwasserstoff, dann durch Schwefelammonium das Mangan. Der durch kohlensaures Barium entstandene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, das Barium durch Schwefelsäure gefällt, zu dem mit Soda neutralisierten Filtrate essigsaures Natrium und Bromwasser gesetzt und dann erwärmt, während von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Soda die entstandene Säure neutralisiert wird. Sobald alles Chrom oxydiert ist, befinden sich Eisen und Aluminium als basische Acetate im Niederschlage; im Filtrate bestimmt man das Chrom nach einer der früher gegebenen Methoden. Das Gemenge von basischem Eisen- und Aluminium-Acetat wird getrocknet und geglüht. In dem gewogenen Gemenge der beiden Oxyde bestimmt man das Eisenoxyd durch Reduktion desselben im Wasserstoffstrome; aus der Differenz ergibt sich die Menge des Aluminiumoxyds. (Vgl. aber S. 158.)

Eisen, die alkalischen Erden und Alkalien. Ent-

---

1) S. hiezu die S. 156 erwähnte Dissertation von Daniel.

weder fällt man das Eisen aus der mit Ammoniak neutralisierten und mit Chlorammonium versetzten Lösung durch frisch bereitetes (CO_3- und SO_4-freies) Schwefelammonium, oder man erhitzt die Lösung zum Kochen, gibt Ammoniak in geringem Überschusse zu, kocht noch kurze Zeit und filtriert dann das Eisenoxydhydrat ab. Im Filtrate sind die alkalischen Erden zu bestimmen.

Eisen, Mangan, Zink, Chrom, Aluminium, die alkalischen Erden und Alkalien. Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung werden die genannten Metalle der dritten Gruppe durch Schwefelammonium gefällt und in oben beschriebener Weise getrennt, im Filtrate sind die alkalischen Erden und Alkalien zu bestimmen.

Beispiele von Eisen-Verbindungen.

Eisenvitriol ($Fe\,SO_4 \cdot 7\,H_2O$), Ammoniumferrosulfat ($Fe\,SO_4 \cdot SO_4\,(NH_4)_2 \cdot 6\,H_2\,O$), Eisenalaun ($Fe\,(SO_4)_2\,K \cdot 12\,H_2\,O$), gelbes Blutlaugensalz ($Fe\,(CN)_6\,K_4 \cdot 3\,H_2\,O$), rotes Blutlaugensalz ($Fe\,(CN)_6\,K_3$), Vivianit ($Fe_3\,(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2\,O$), Siderit ($Fe\,CO_3$), Roteisenstein ($Fe_2\,O_3$), Brauneisenstein ($Fe_2O_3 \cdot 2\,Fe\,(OH)_3$), Magneteisenstein ($Fe_3O_4$), Schwefelkies ($Fe\,S_2$) usw.

Nickel. Ni.

(At. G. 58,7.)

Silberweißes Metall (sp. G. 8,9). Schmp. ca. 1500°.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt geben die Nickelverbindungen magnetische Metallflitter.

Die Boraxperle wird durch Nickelverbindungen in der Oxydationsflamme schmutzig purpurrot, in der Reduktionsflamme grau.

Die Phosphorsalzperle wird in der Oxydations- wie in der Reduktionsflamme schmutzig purpurrot.

auf nassem Wege (Versuchslösung Ni $(NO_3)_2$ oder Ni SO_4).

Schwefelwasserstoff fällt das Nickel aus Lösungen, welche freie Mineralsäuren oder viel freie Essigsäure enthalten, nicht; aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung wird bei Gegenwart von essigsaurem Natrium alles Nickel als schwarzes Sulfür (Ni S) gefällt.

Schwefelammonium: ebenfalls schwarzer Niederschlag von Sulfür, etwas löslich im Überschusse des Fällungsmittels: das Filtrat ist dann braun gefärbt.[1]) Der Niederschlag ist (wenn einmal ausgefallen) fast unlöslich in Essigsäure und in stark verdünnter Salzsäure;[2]) in warmer Salpetersäure, sowie beim Erhitzen mit Königswasser löst er sich leicht auf.

Alkalilaugen fällen amorphes, hellgrünes Oxydulhydrat (Ni $(OH)_2$) unlöslich im Überschuß, aber etwas löslich in reinem Wasser.[3])

Ammoniak: in neutraler und ammonsalzfreier Lösung schwache Fällung von Oxydulhydrat, löslich im Überschuß mit blauer Farbe als Komplexverbindung $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ beim Kochen der ammoniakalischen Lösung scheidet sich krystallinisches Nickeloxydulhydrat ab. Ammonsalze verhindern die Fällung wie bei Mg und Zn.

Kohlensaures Natrium: flockiger, grüner Niederschlag von basisch kohlensaurem Nickel, dessen Zusammensetzung von der Temperatur und Konzentration der Lösungen abhängt.

Kohlensaures Ammoniak: ebenso; der Niederschlag löst sich in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak.

---

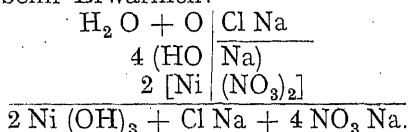
1) Durch Erwärmen dieser Lösung mit verdünnter Essigsäure fällt Schwefelnickel aus. — Die Löslichkeit des Schwefelnickels im Schwefelammonium wird übrigens sehr vermindert oder ganz aufgehoben, wenn die Lösung größere Mengen von Salmiak oder essigsaurem Ammon enthält und wenn man möglichst farbloses Ammonsulfhydrat anwendet. — S. auch Antony und Magri, Gazz. **31.** II. 265.

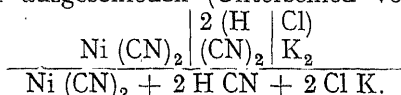
2) S. hiezu Herz, Z. anorg. **28.** 343

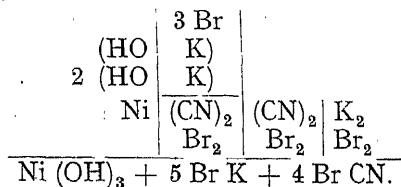
3) Das durch Glühen des Niederschlages erhaltene Nickeloxydul (Ni O) ist in Wasser ganz unlöslich.

Kohlensaures Barium: bei gewöhnlicher Temperatur kein Niederschlag, beim Kochen scheidet sich nach und nach alles Nickel als basisch kohlensaures Salz ab. Aus einer mit Chlor oder Brom gesättigten Lösung von kobaltfreiem Nickelsalz wird durch kohlensaures Barium auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur *kein* Nickel abgeschieden. (Unterschied von Kobalt.)

Unterchlorigsaures Natrium, unter Zusatz von Kali- oder Natronhydrat, fällt schwarzes Nickeloxydhydrat, besonders beim Erwärmen:

$$\begin{array}{r|l} H_2O + O & Cl\,Na \\ \hline 4\,(HO & Na) \\ 2\,[Ni & (NO_3)_2] \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,Ni\,(OH)_3 + Cl\,Na + 4\,NO_3\,Na.} \end{array}$$

Cyankalium: hellgrüner Niederschlag von $Ni\,(CN)_2$, löslich im Überschuß unter Bildung von $[Ni\,(CN)_4]\,K_2$. Durch Salzsäure wird aus dieser Lösung, *auch wenn dieselbe vorher gekocht wurde*, wieder Cyannickel ausgeschieden (Unterschied von Kobalt):

$$\begin{array}{r|c|l} & 2\,(H & Cl) \\ Ni\,(CN)_2 & (CN)_2 & K_2 \\ \hline \multicolumn{3}{c}{Ni\,(CN)_2 + 2\,H\,CN + 2\,Cl\,K.} \end{array}$$

Überschichtet man die mit *wenig* Kalilauge versetzte cyankalische Lösung mit Bromwasser, so bildet sich an der Berührungsfläche ein schwarzer Ring von Nickeloxydhydrat unter gleichzeitiger Bildung von Bromcyan:

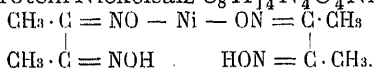
$$\begin{array}{r|c|c|l} & 3\,Br & & \\ (HO & K) & & \\ 2\,(HO & K) & & \\ \cline{2-2} Ni & (CN)_2 & (CN)_2 & K_2 \\ & Br_2 & Br_2 & Br_2 \\ \hline \multicolumn{4}{c}{Ni\,(OH)_3 + 5\,Br\,K + 4\,Br\,CN.} \end{array}$$

In einer cyankalischen Nickellösung entsteht durch Schwefelammonium *kein* Niederschlag.

Phosphorsaures Natrium: flockiger, grüner Nieder-

schlag von phosphorsaurem Nickeloxydul [$(PO_4)_2 Ni_3$], leicht löslich in verdünnten Säuren.

Salpetrigsaures Kalium ($NO_2 \cdot K$) erzeugt in verdünnten Nickellösungen keinen Niederschlag (Unterschied von Kobalt). Bei gleichzeitiger Gegenwart von Erdalkalisalz entsteht auch in verdünnter Lösung ein gelber krystallinischer Niederschlag z. B. ($Ni(NO_2)_2 \cdot Ca(NO_2)_2 \cdot 2 NO_2 K$), in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leicht (und zwar mit grüner Farbe) löslich.

***α*-Dimethylglyoxim** $\begin{array}{l} CH_3 \cdot C = NOH \\ \quad\;\; | \\ CH_3 \; C = NOH \end{array}$. Man versetzt die Nickellösung mit überschüssigem Ammoniak, gibt ca. 0,02 g festes Dioxim hinzu und kocht kurze Zeit: Fällung von rotem Nickelsalz $C_8 H_{14} N_4 O_4 Ni$, vermutlich

$$\begin{array}{ccc} CH_3 \cdot C = NO - & Ni & - ON = C \cdot CH_3 \\ | & & | \\ CH_3 \cdot C = NOH & & HON = C \cdot CH_3. \end{array}$$

Äußerst empfindliche Reaktion; Unterschied von Kobalt; bei Gegenwart des letzteren ist größer Überschuß von Ammoniak anzuwenden und die Lösung vor dem Zusatze des Dioxims kurze Zeit durchzuschütteln behufs Oxydation des Kobalts durch Luftsauerstoff).[1]

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Nickeloxydul (Ni O), schwefelsaures Nickeloxydul ($Ni SO_4$), metallisches Nickel.[2]

Nickeloxydul (Ni O) erhält man durch Glühen von

1) Nickeloxydulhydrat ($Ni(OH)_2$),
2) Salzen des Nickels mit flüchtigen Sauerstoffsäuren.

---

1) Tschugaeff, B. **38.** 2520. — Brunck, Z. ang. **20.** 1845. — Betr. Dicyandiamidin s. Grossmann und Gen. B. **39.** 3356. **41.** 1878.

2) Dimethylglyoximsalz: Brunck, Z. ang. **20.** 1844. — Dicyandiamidinsalz, Grossmann u. Schück, Ztg. **31.** 911.

ad 1) *Abscheidung des Nickels als Oxydulhydrat.*[1])

Man erhitzt ca. 50 ccm einer zehnprozentigen Natronlauge in einer Platinschale zum Sieden und gießt die nicht zu verdünnte Nickellösung hinzu. Nach einmaligem Aufkochen verdünnt man mit Wasser, erhitzt wieder zum Kochen, läßt absitzen und dekantiert durch ein Filter. Der in der Schale verbliebene Niederschlag wird 3mal mit je 200 ccm Wasser ausgekocht, auf dem Filter gesammelt, getrocknet, geglüht[3]) und gewogen. Das so erhaltene Nickeloxydul, welches noch etwas Alkalisalz und freies Alkali enthält, wird in einer Achatschale zerrieben und ein abgewogener Teil desselben mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, wodurch man reines Nickeloxydul erhält, das getrocknet, geglüht und gewogen wird. Durch Berechnung vom Teil aufs Ganze findet man die Gesamtmenge des Nickels.

Bei der Trennung des Nickels von anderen Metallen geht der Fällung durch Natronlauge häufig eine *Abscheidung* des Metalls als *Sulfür* voraus:

Man neutralisiert die Lösung mit kohlensaurem Natrium soweit, daß sie nur mehr ganz schwach sauer ist, leitet dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und fügt essigsaures Natrium hinzu.[2]) Der hierbei entstandene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, zu dem man etwas essigsaures Ammoniak zugefügt hat. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und das Nickel nach obiger Methode als Oxydulhydrat gefällt.

Schwefelsaures Nickeloxydul ($Ni\ SO_4$). Nickelsalze mit flüchtigen Säuren kann man bei Abwesenheit anderer nichtflüchtiger Substanzen durch Eindampfen ihrer Lösung mit Schwefelsäure (in einer Platinschale) und *vorsichtiges* Erhitzen des Rückstandes bis zum

---

1) Treadwell, quantit. Analyse **1907.** 103 empfiehlt Kalilauge und Bromwasser anzuwenden, um leichter filtrierbares $Ni\ (OH)_3$ zu erhalten.

Vertreiben der überschüssigen Schwefelsäure in wägbares, wasserfreies Nickelsulfat verwandeln.

Metallisches Nickel erhält man

1) durch Glühen von Nickeloxydul oder den Halogenverbindungen des Nickels im Wasserstoffstrome, [1])
2) durch elektrolytische Abscheidung des Nickels.

ad 2) Elektrolytische Abscheidung des Nickels aus ammoniakalischer Lösung:

a) In der Platinschale: Man löst 5 g schwefelsaures Ammoniak in möglichst wenig Wasser, setzt bei zu erwartenden Metallmengen von höchstens 0,5 g 40 ccm, von 0,5—1 g dagegen 60 ccm Ammoniak (0,96 sp. G.) hinzu und trägt in diese Mischung die Lösung des Nickels, welches als Sulfat vorhanden sein muß, [2]) ein. Die Elektrolyse erfolgt ohne Erwärmen, aber zweckmäßig unter Umrühren mit $N.D_{100} = 0,7$ A (Maximum) innerhalb 2—3 Stunden. Beim Arbeiten über Nacht wendet man eine Stromdichte von 0,3 Amp. an. Der mattgraue, festhaftende Niederschlag wird nach Stromunterbrechung ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Unnötig lange Dauer der Elektrolyse kann die Bildung von Schwefelmetall veranlassen. [3])

b) Mit Drahtnetzelektrode: Die Lösung des Sulfats (0,1 g Metall), frei von Cl- und NO_3-Ionen wird mit Ammoniak 0,91 spez. Gew. neutralisiert, dann mit 25 ccm der gleichen Ammoniakflüssigkeit und mit 4—5 g Ammonsulfat zur Verringerung des Badwiderstandes versetzt und auf 100 ccm verdünnt.

---

1) Die Reduktion wird am besten in einem Roseschen Tiegel (s. S 122) vorgenommen.

2) Schädlich wirken Chloride, Nitrate (s. auch Thiel, Z. E. **14.** 201), Magnesiumsalze, Weinsäure und eine größere Menge Citronensäure, unschädlich sind phosphorsaure Salze.

3) E. L M. — H. Fresenius u. Bergmann, Z. **19.** 314

Mit einer Stromstärke von 0,7—1,0 Amp. ist die Elektrolyse in 45 Minuten beendigt.[1])

Die Fällung aus Ammonoxalat-Lösung wie beim Eisen liefert stets kohlenstoffhaltiges Nickel, doch kann sie vorteilhaft zur Trennung des Nickels von Chrom und Aluminium verwendet werden. Das erhaltene Nickel muß aber nach dem Auflösen in Schwefelsäure nochmals aus der ammoniakalischen Lösung gefällt werden.

Massanalytische Bestimmung.

Künzel (J. pr. **88.** 486) fällt das Nickel mit Schwefelnatrium; als Indikator dient Nitroprussidnatrium oder ammoniakalische Silberlösung (Tüpfelanalyse).

Wicke (Zts. f. Ch. **8.** 86) fällt das Nickel durch unterchlorigsaures Natrium als Oxydhydrat, fügt eine abgemessene Menge von arseniger Säure hinzu und bestimmt nach vollendeter Reduktion des Nickeloxydhydrats die Menge der unverändert gebliebenen arsenigen Säure durch Titration mit Jodlösung. — Statt der arsenigen Säure verwendet Fleischer Eisenvitriol als Reduktionsmittel (J. pr. (2) **2.** 48).

Gibbs (Z. **7.** 259) fällt das Nickel als oxalsaures Salz und bestimmt im Niederschlage die Oxalsäure durch Permanganat.

Kritische Übersicht: Goutal, Z. ang. **1898.** 177.

Trennungen.

Nickel und Eisen.[2]) 1) Man versetzt die Lösung, welche das Eisen als Oxydsalz enthält, mit überschüssiger Rhodanammoniumlösung. Hierauf gibt man zu der (von gebildetem Eisenrhodanid) blutrot gefärbten Flüssigkeit kohlensaures Natrium, bis eben die rote

---

1) Foerster Z. ang **19.** 1889. — Schnellelektrolyse: West Journ. Am. Ch. Soc. **26,** 1596.

2) S. außerdem Z. **17.** 214. — Classen, Z **18.** 379. — Anwendung von Dimethylglyoxim (auch für Ni u. Mn, Zn, Cr): Brunck, Z. ang. **20.** 1848, von Dicyandiamidin (auch für Ni u. Al): Grossmann u. Schück, Ztg. **31.** 911.

Farbe verschwunden ist. Der Niederschlag, welcher alles Eisen als Oxydhydrat enthält, wird nach völligem Absitzen auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen, dem etwas Rhodanammonium zugesetzt wurde, dann getrocknet und durch Glühen in Eisenoxyd verwandelt. Das Filtrat wird im Wasserbade erwärmt und behufs Zerstörung des Rhodanammoniums wiederholt mit kleinen Portionen von Salpetersäure versetzt, bis auf weiteren Zusatz keine Rotfärbung und darauffolgende Entfärbung mehr eintritt. In der Lösung wird dann das Nickel bestimmt.

2) Die saure Lösung wird behufs Entfernung des Säureüberschusses nicht mit Alkali neutralisiert, sondern auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft unter Zusatz von etwas Chlornatrium (um Bildung von basischem Eisensalz zu vermeiden). Der Rückstand löst sich dann klar in wenig Wasser. Zur Lösung gibt man etwa doppelt soviel Natriumacetat als theoretisch erforderlich sein dürfte, nach Ansäuerung desselben mit einigen Tropfen Essigsäure; nun wird auf ca. 400—500 ccm verdünnt und erwärmt (nicht gekocht) unter Umrühren (um das Ausflocken des Niederschlages zu befördern), bis die überstehende Flüssigkeit völlig klar geworden ist und keinen Stich ins Gelbliche mehr zeigt. Unter diesen Bedingungen genügt einmalige Fällung. Im Filtrate wird das Nickel (am besten elektrolytisch) bestimmt.[1])

Nickel und Mangan. 1) Man fällt das Nickel aus der zuerst mit Soda neutralisierten, dann mit Essigsäure und essigsaurem Natrium versetzten, auf 70^0 erwärmten Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Mangan wird im Filtrate bestimmt.

2) Die nicht zu verdünnte Lösung wird mit Salpetersäure und etwas reinem Quecksilberoxyd[2]) versetzt

1) Nach Brunck, Ztg **28.** 514 u. Z. ang. **20.** 1849.

2) Volhard, Ann **198.** 361 — Das entstehende Quecksilbernitrat soll die freiwerdende Halogenwasserstoffsäure binden.

und zum Sieden erhitzt, dann gibt man unter fortwährendem Erwärmen Chlor- oder Bromwasser zu bis zur bleibenden Rötung[1]) bezw. bis die vorher trübe, braune Flüssigkeit klar wird und nach erneutem Zusatze des Oxydationsmittels klar bleibt. Der Niederschlag, welcher das Mangan als Hyperoxyd und außerdem geringe Mengen von Nickel enthält, wird abfiltriert, ausgewaschen, wieder gelöst und in gleicher Weise nochmals gefällt. Durch Trocknen und Glühen desselben erhält man Manganoxyduloxyd. Die vereinigten Filtrate werden durch Eindampfen konzentriert, mit reinem Quecksilberoxyd versetzt und vollständig verdampft. Durch Glühen des getrockneten Rückstandes erhält man reines Nickeloxydul.

Nickel und Zink. Man fällt zuerst das Zink durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ameisensäure (a) oder Citronensäure (b)[2]) oder Ammonsalzen starker Säuren (c):

a) A m e i s e n s ä u r e: Wie bei Eisen und Zink S. 157.

b) C i t r o n e n s ä u r e:[3]) Die stark verdünnte Lösung der Nitrate oder Sulfate wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und dann mit r e i n e r Citronensäure angesäuert. In die v ö l l i g e r k a l t e t e Lösung wird wiederholt je 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis der Geruch desselben auch beim Stehen nicht mehr verschwindet. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wird filtriert.

c) A m m o n s a l z e: Man versetzt die (ca. $^1/_4$-prozentige) Lösung der Sulfate oder Chloride mit 8—10 Tropfen 7-prozentiger Salzsäure und mit 2 Proz. Ammon-Sulfat oder -Chlorid (bezogen auf die Lösung) und sättigt sie bei 50° mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Absitzen des Schwefelzinks (bei mäßiger

---

1) Bildung einer geringen Menge von Übermangansäure.

2) S. hiezu Schürmann, Ann 249. 342 — Betreffs der anderen Methoden s. besonders Funk, Z. 46. 93.

3) B e i l s t e i n, B. 11. 1715.

Wärme) filtriert man, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, welches 2 Prozent Ammonsalz und 1—10 Tropfen Mineralsäure enthält, und behandelt den Niederschlag nach S. 122.[1])

Das Filtrat vom Schwefelzink wird entweder eingedampft, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, dann nach S. 167 mit Ammoniak übersättigt und der Elektrolyse unterworfen (bei c) ist dann Ammonsulfat zu nehmen) oder man fällt das Nickel nach S. 166 als Sulfür.

Nickel und Chrom. 1) Die Trennung kann ebenso durchgeführt werden, wie die des Eisens von Chrom S. 157 (2).

2) Wenn das Chrom als Oxydsalz vorhanden ist und keine Sulfate vorliegen, kann man Chrom auch bei gewöhnlicher Temperatur durch kohlensaures Barium abscheiden. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, das Barium durch Schwefelsäure gefällt und in der abfiltrierten Flüssigkeit das Chrom durch Ammoniak ausgeschieden. Das zuerst erhaltene Filtrat sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas und fügt dann essigsaures Natrium hinzu, wodurch das Nickel als Schwefelnickel abgeschieden wird.

3) Man schmilzt mit Salpeter und Soda, wodurch lösliches Alkalichromat und wasserunlösliches basisches Nickelcarbonat entsteht.

Nickel und Aluminium. 1) Man kann ebenso verfahren wie bei der Trennung (2) des Nickels vom Chrom.

2) Man fällt das Nickel bei Gegenwart von weinsaurem Alkali durch farbloses Schwefelammonium in möglichst geringem Überschusse. Betreffs Filtrat s. Trennung (3) des Eisens von Aluminium S. 159.

3) Das Nickel wird nach S. 166 als Sulfür gefällt, im Filtrate kann man durch Erhitzen mit überschüssigem essigsaurem Natrium das Aluminium abscheiden.

---

1) Treadwell, Z. anorg. **26.** 104.

Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Chrom, Aluminium. Sämtliche Metalle werden aus der neutralisierten Lösung durch farbloses Schwefelammonium in möglichst geringem Überschusse gefällt;[1]) dann fügt man sehr verdünnte Salzsäure hinzu: Alle Metalle mit Ausnahme des Nickels gehen in Lösung. Nachdem aus dieser der Schwefelwasserstoff durch Kochen vertrieben wurde, erhitzt man sie mit Salpetersäure, um das Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, und trennt dann die Metalle nach S. 161. Das mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschene Schwefelnickel wird in Salpetersäure gelöst und nach früheren Angaben in Nickeloxydul verwandelt.[2])

Nickel, die alkalischen Erden und Alkalien. Das Nickel wird durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von essigsaurem Natrium bezw. Ammonium gefällt.

B e i s p i e l e v o n N i c k e l - V e r b i n d u n g e n.

Nickelvitriol ($Ni\,SO_4 \cdot 7\,H_2O$), Haarkies ($Ni\,S$), Rotnickelkies ($Ni\,As$), Arsennickelglanz ($Ni\,As\,S$), Weißnickelkies ($Ni\,As_2$), Eisennickelkies ($Ni\,S \cdot Fe\,S$), Nickelblüte ($Ni_3\,(As\,O_4)_2 \cdot 8\,H_2O$).

L e g i e r u n g e n: Neusilber (Nickel, Zink und Kupfer), deutsche Nickelmünzen (25% Nickel, 75% Kupfer), österreichische Nickelmünzen (Nickel ohne Kupferzusatz).

Kobalt. Co.

(At. G. 59.)

Stahlgraues Metall (spez. Gew. 8,7).

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Kobaltsalze, in der Reduktionsflamme mit Soda

1) Besser gelingt die Trennung, wenn man das trockene Salzgemisch mit Schwefelkalium und Soda oder mit im Exsiccator entwässertem Natriumthiosulfat schmilzt und dann den Rückstand mit Wasser, bezw. verdünnter Salzsäure auszieht; das auf trockenem Wege dargestellte Schwefelnickel wird nämlich von Salzsäure gar nicht angegriffen.

2) S. auch v. Knorre, B **20.** 283.

auf der Kohle erhitzt, geben duktile magnetische Metallflitter.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Kobaltverbindungen in der Oxydations- wie in der Reduktionsflamme schön blau gefärbt.

auf nassem Wege (Versuchslösung $Co(NO_3)_2$):

Schwefelwasserstoff aus neutraler, mit essigsaurem Natrium versetzter Lösung wird alles Kobalt ebenso wie das Nickel als schwarzes Sulfür (CoS) gefällt.

Schwefelammonium: ebenfalls Ausscheidung von schwarzem Schwefelkobalt, unlöslich in überschüssigem farblosem Schwefelammonium, in Essigsäure und in sehr verdünnter Salzsäure, löslich in Salpetersäure und in Königswasser.

Verdünnte[1]) **Alkalilaugen:** blauer flockiger Niederschlag (wahrscheinlich von basischem Salz), der rasch violett und dann mißfarbig wird. Bei Luftabschluß dargestelltes reines Kobaltoxydulhydrat ($Co(OH)_2$) ist rosenrot. An der Luft färbt es sich unter Sauerstoffaufnahme braun.

Ammoniak: ebenso; der Niederschlag löst sich im Überschusse des Fällungsmittels unter Sauerstoffaufnahme.

(Komplexverbindung: $[Co(NH_3)_6](OH)_3$].)

Kohlensaures Natrium: roter oder violetter Niederschlag von basisch kohlensaurem Kobaltoxydul mit wechselnder Zusammensetzung.

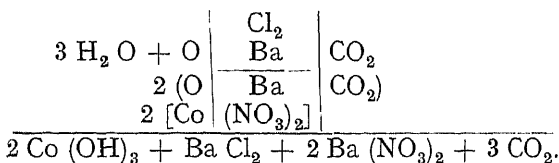
Kohlensaures Ammoniak: ebenso; der Niederschlag ist im Überschusse löslich.

Kohlensaures Barium fällt bei gewöhnlicher Temperatur kein Kobalt; beim Kochen scheidet sich alles Kobalt als basisch kohlensaures Kobaltoxydul ab. Aus einer stark verdünnten, mit Chlor oder Brom gesättigten Lösung wird durch kohlensaures Barium schon in der Kälte alles Kobalt als schwarzes Oxydhydrat gefällt:

---

1) Betr. konzentr. Laugen, s. Donath Z. **40.** 137.

$$\begin{array}{r|c|l} & Cl_2 & \\ 3\,H_2O + O & Ba & CO_2 \\ \hline 2\,(O & Ba & CO_2) \\ 2\,[Co & (NO_3)_2] & \end{array}$$

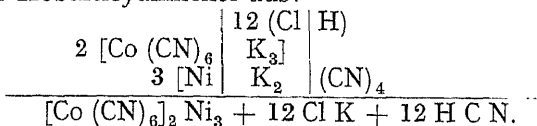
$$\overline{2\,Co\,(OH)_3 + Ba\,Cl_2 + 2\,Ba\,(NO_3)_2 + 3\,CO_2.}$$

Cyankalium: braunroter Niederschlag von Kobaltcyanür $Co\,(CN)_2$, löslich in überschüssigem Cyankalium unter Bildung von Kobaltocyankalium $Co\,(CN)_6\,K_4$; aus dieser Lösung wird das Kobalt weder durch kohlensaures Natrium noch durch Schwefelammonium gefällt. — Setzt man zu der kalten cyankalischen Lösung direkt überschüssige Salzsäure, so fällt wieder Kobaltcyanür aus (vgl. Nickel). Kocht man sie dagegen zuvor bei Luftzutritt (I), so entsteht lösliches Kobalticyankalium, aus welchem durch Zusatz von Salzsäure nicht mehr Kobaltcyanür gefällt, sondern lediglich lösliche Kobalticyanwasserstoffsäure freigemacht wird (II):

I. $2\,[Co\,(CN)_6\,K_3\,K] + O + OH_2 = 2\,Co\,(CN)_6\,K_3 + 2\,K\,OH.$

II. $Co\,(CN)_6\,K_3 + 3\,Cl\,H = Co\,(CN)_6\,H_3 + 3\,K\,Cl.$

Enthält die Lösung neben Kobalt auch Nickel, so fällt hiebei Kobalticyannickel aus:

$$\begin{array}{r|c|l} & 12\,(Cl & H) \\ 2\,[Co\,(CN)_6 & K_3] & \\ 3\,[Ni & K_2 & (CN)_4 \end{array}$$

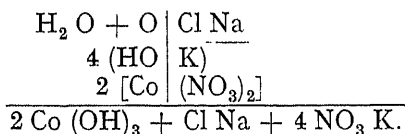
$$\overline{[Co\,(CN)_6]_2\,Ni_3 + 12\,Cl\,K + 12\,H\,C\,N.}$$

Rhodankalium für sich allein angewendet, verstärkt die rote Farbe der Kobaltlösung; schüttelt man aber die Mischung mit Amylalkohol, so wird dieser schön blau:[1] $[Co\,(SCN)_4]\,K_2$. Nickelsalze geben diese Färbung nicht. Bei Prüfung auf Spuren von Kobalt benütze man Rhodanammonium.

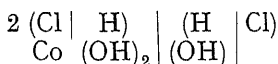
Phosphorsaures Natrium: in neutraler Lösung rotblauer Niederschlag von phosphorsaurem Kobaltoxydul $[Co_3\,(PO_4)_2]$, löslich in Ammoniak und in Säuren.

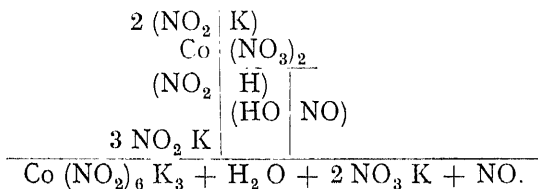
---

1) Vogel, B. **12.** 2314. — Treadwell, Z. anorg. **26.** 108.

Unterchlorigsaures Natrium fällt bei Gegenwart von Alkalilauge in der Wärme alles Kobalt als schwarzes Oxydhydrat:

$$\begin{array}{r|l} H_2O + O & Cl\,Na \\ 4\,(HO & K) \\ 2\,[Co & (NO_3)_2] \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,Co\,(OH)_3 + Cl\,Na + 4\,NO_3\,K.} \end{array}$$

Der Niederschlag löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung:

$$\begin{array}{r|l|l|l} 2\,(Cl & H) & (H & Cl) \\ Co & (OH)_2 & (OH) & \end{array}$$

Salpetrigsaures Kalium ($NO_2\,K$). Versetzt man eine nicht zu sehr verdünnte neutrale Kobaltoxydulsalzlösung mit Essigsäure[1]) und viel salpetrigsaurem Kalium, so entsteht in konzentrierter Lösung sogleich, in verdünnter erst nach einiger Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag (mikroskopische Pyramiden oder zu vier- und sechsseitigen Sternen gruppierte Blättchen) von Kaliumkobaltinitrit:

$$\begin{array}{r|l|l} 2\,(NO_2 & K) & \\ Co & (NO_3)_2 & \\ (NO_2 & H) & \\ & (HO & NO) \\ 3\,NO_2\,K & & \\ \hline \multicolumn{3}{c}{Co\,(NO_2)_6\,K_3 + H_2O + 2\,NO_3\,K + NO.} \end{array}$$

Der (wechselnde Mengen von Krystallwasser enthaltende) Niederschlag ist in Wasser wenig, in Salpetersäure ziemlich löslich, er ist unlöslich in Alkohol und in manchen Salzlösungen.[2])

---

1) Die Essigsäure muß aus einem Teil des salpetrigsauren Kaliums salpetrige Säure frei machen.

2) Nachweis von Kobalt mittelst Nitroso-β-Naphtol: Ilinski und v Knorre, B. **18.** 699. Ilinski. Ztg. **19.** 1421, mittelst Dicyandiamidin: Grossmann u. Heilborn, B. **41.** 1878.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Metallisches Kobalt, schwefelsaures Kobaltoxydul ($Co SO_4$).

Metallisches Kobalt erhält man

1) durch Glühen von Chlorkobalt, salpetersaurem und kohlensaurem Kobalt, sowie von Kobaltoxydulhydrat im Wasserstoffstrome,
2) durch elektrolytische Abscheidung.

ad 1) Chlorkobalt, salpetersaures oder kohlensaures Kobalt werden zur Bestimmung ihres Metallgehaltes direkt im Wasserstoffstrome geglüht und der Rückstand gewogen. Aus anderen Verbindungen muß das Kobalt zuerst als Oxydulhydrat abgeschieden werden.

Abscheidung des Kobalts als Oxydulhydrat:

Zu der kochenden Kobaltsalzlösung fügt man reine Kalilauge in geringem Überschusse hinzu und kocht, bis der Niederschlag braunschwarz geworden ist. Der Niederschlag wird zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome geglüht. Da der ursprüngliche Niederschlag immer noch kleine Mengen von Alkali zurückhält, welche erst nach erfolgter Reduktion weggewaschen werden können, so muß das zu Metall reduzierte Kobalt vor der Wägung nochmals mit heißem Wasser ausgewaschen, wieder getrocknet und im Wasserstoffstrome geglüht werden.

Behufs der Trennung des Kobalts von anderen Metallen muß der Fällung des Kobalts als Oxydulhydrat oft noch eine Abscheidung desselben als Schwefelkobalt oder als salpetrigsaures Kobaltoxydkalium vorausgehen.

Abscheidung des Kobalts als Schwefelkobalt:

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit Salmiak, Ammoniak und Schwefelammo-

nium, füllt den Kolben durch Zusatz von Wasser völlig auf, verschließt denselben und läßt 24 Stunden stehen. Der Niederschlag wird dann mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und nach Verbrennung des Filters in Königswasser gelöst, worauf man das Kobalt als Oxydulhydrat abscheidet.

Abscheidung des Kobalts als salpetrigsaures Kobaltoxydkalium.

Die ziemlich konzentrierte Kobaltlösung wird zuerst mit überschüssiger Kalilauge, dann mit Essigsäure versetzt, bis sie gerade wieder klar geworden ist. Hierauf fügt man überschüssiges salpetrigsaures Kalium (in kalt gesättigter Lösung) hinzu, verdünnt jetzt erst mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser versetzt mit Essigsäure in (nicht allzu großem) Überschusse und läßt 24 Stunden stehen. Der aufs Filter gebrachte Niederschlag wird mit einer Lösung von 1 T. essigsaurem Kalium in 9 T Wasser, dem etwas salpetrigsaures Kalium zugesetzt wurde, ausgewaschen, bis alle anderen Metalle entfernt sind, und in Salzsäure gelöst.[1]) Aus der Lösung fällt man dann das Kobalt als Oxydulhydrat.

ad 2) Elektrolytische Abscheidung des Kobalts:

Man verfährt wie bei der elektrolytischen Fällung des Nickels S. 167a). — Schnellelektrolyse: Kollock, J. soc. **26.** 1606.

Schwefelsaures Kobaltoxydul ($Co\ SO_4$). Siehe Bestimmung des Nickels als Sulfat S. 166.

Massanalytische Bestimmung.

Winkler (Z. **3.** 565. **3.** 420. **7.** 48) titriert das Kobalt bei Gegenwart von Quecksilberoxyd durch Permanganat. Das Kobalt fällt als Oxydhydrat gemengt mit Manganhyperoxyd aus.

---

1) S. hiezu Brauner, Z. **16.** 195.

Rössler (Ann. **200.** **323**) fällt das Kobalt durch eine abgemessene Menge titrierter Silberlösung bei Gegenwart von Alkali als Kobaltoxyd-Silberoxydul und bestimmt dann das unverändert gebliebene Silber durch Titration mit Rhodanammonium.

Trennungen.

Kobalt und Nickel.[1]) 1) Man fällt das Kobalt durch salpetrigsaures Kalium; das Filtrat kocht man mit überschüssiger Salzsäure, fällt das Nickel durch Kalilauge, löst den ausgewaschenen Niederschlag (der Alkali enthält) wieder in Salzsäure, fällt nochmals und führt den Niederschlag nach S. 166 in wägbares Nickeloxydul über.

2) Beide Metalle werden nach S. 167 elektrolytisch gefällt und zusammen gewogen. In einer zweiten Portion scheidet man das Kobalt durch salpetrigsaures Kalium ab und führt es dann in Metall über. Die Menge des Nickels ergibt sich aus der Differenz.[2])

3) Die konzentrierte Lösung wird mit reinem Cyankalium im Überschusse und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und längere Zeit unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, wodurch sämtliches Kobaltocyankalium in Kobalticyankalium verwandelt wird. Kocht man hierauf die Lösung mit aufgeschlämmten, reinem Quecksilberoxyd etwa eine Stunde lang, so fällt alles Nickel teils als Oxyd, teils als Cyanür aus. Durch Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages erhält man reines Nickel-

---

1) Betreffs Trennung s. auch Guyard, Bull. (2) **25.** 509. — Dirvell, C. r. **89.** 903. — Vortmann, M. f. Ch **4.** 1. — Ilinski und v. Knorre, B. **18.** 699. — Carnot, Ztg. **19.** R. 371. — Rosenheim, B. **34.** 2050.

Qualitativer Nachweis von Kobalt und Nickel nebeneinander: Reichel, Z. **19.** 468. — Donath u. Mayrhofer, Z **20.** 386. — Jorissen, Z. **21.** 208. — Coehn, Z. El. **4.** 503. — Cavalli, Gazz. **27.** 95. — Treadwell, Z. anorg. **26.** 108. — Ditz, Ztg. **25.** 109. — Z. ang. **1901.** 894. — Grossmann, B. **41.** 1878.

2) Vergl. S. 57 betr. solcher indirekten Methoden.

oxydul. Will man das Kobalt im Filtrate bestimmen, so versetzt man dieses mit überschüssiger Salzsäure, dampft ein und erhitzt den Rückstand mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, bis der größte Teil der überschüssigen Schwefelsäure entwichen ist. Das verbleibende Gemenge von schwefelsaurem Kobalt und saurem schwefelsaurem Kalium löst man in Wasser und fällt das Kobalt wiederholt mit Kalilauge. Man kann aber auch in einer besonderen Portion Kobalt und Nickel zusammen fällen und als Metalle miteinander bestimmen, so daß man das Kobalt, nachdem das Nickel in der oben angegebenen Weise bestimmt wurde, aus der Differenz berechnen kann.

4) Man bringt beide Metalle ebenso wie bei (3) in cyankalische Lösung und leitet in die kalte Flüssigkeit Chlor ein oder setzt gesättigtes Bromwasser zu, während man von Zeit zu Zeit Kalilauge hinzufügt, so daß die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt. Hiedurch wird sämtliches Nickel als schwarzes Oxydhydrat gefällt, welches man wegen seines Alkaligehaltes nochmals in Salzsäure lösen muß, um dann nach S. 166 reines Oxydul zu erhalten. Betreffs der Bestimmung des Kobalts gilt das bei (3) Angeführte.

Kobalt und Eisen. 1) Man trennt beide Metalle nach den für die Trennung des Nickels von Eisen gegebenen Methoden (1) oder (2) (S. 168).

2) Die heiße Lösung, welche das Eisen als Oxydsalz enthalten muß, wird mit überschüssigem Chlorammonium, dann mit Ammoniak versetzt und nach mehrstündiger Digestion filtriert. Den ausgewaschenen Niederschlag, welcher neben Eisenoxydhydrat noch etwas Kobalt enthält, löst man in Salzsäure und wiederholt die Fällung in obiger Weise. Das ausgewaschene Eisenoxydhydrat wird getrocknet und geglüht. Im Filtrate fällt man das Kobalt durch Zusatz von Schwefelammonium und nachfolgendes Neutralisieren mit Essigsäure und verwandelt das erhaltene Schwefelkobalt nach S. 176 in metallisches Kobalt, das gewogen wird.

Kobalt und Mangan. Man fällt zuerst das Kobalt durch salpetrigsaures Kalium nach S. 177 und dann im Filtrate das Mangan durch kohlensaures Natrium.

Kobalt und Zink.[1]) 1) Die Trennung beider Metalle kann ebenso durchgeführt werden wie die von Nickel und Zink S. 170, erfordert jedoch unter Umständen eine zweimalige Ausfällung des Schwefelzinks, um einen völlig kobaltfreien Niederschlag zu erhalten.

2) Nach Fällung des Kobalts durch salpetrigsaures Kalium wird das Zink durch kohlensaures Natrium ausgeschieden.

Kobalt und Chrom. Man benützt die für die Trennung von Nickel und Chrom S. 171 angegebenen Methoden.

Das erhaltene Kobaltoxydul oder Kobaltoxydhydrat muß wieder in Salzsäure gelöst und das Kobalt aus dieser Lösung durch Kalilauge abgeschieden werden, um alkalifreie Niederschläge zu erhalten.

Kobalt und Aluminium. 1) Das Kobalt wird bei Gegenwart von weinsaurem Alkali durch Schwefelammonium gefällt und der Niederschlag nach S. 176 behandelt, im Filtrate wird die Tonerde wie bei der Trennung (3) des Eisens von Aluminium bestimmt. (S. S. 159.)

2) Die heiße Lösung wird mit Chlorammonium und überschüssigem kohlensaurem Ammoniak versetzt und mehrere Stunden schwach erwärmt. Der ausgewaschene Niederschlag, welcher neben Tonerdehydrat noch etwas Kobalt enthalten kann, wird in Salzsäure gelöst und nochmals gefällt. Aus den vereinigten Filtraten wird das Kobalt durch Zusatz von Schwefelammonium und nachfolgendes Neutralisieren mit Essigsäure ausgeschieden.

3) Kobalt und Aluminium werden zusammen durch kohlensaures Natrium ausgefällt; fügt man dann überschüssiges Cyankalium hinzu und digeriert in der Kälte, so geht das Kobalt als Kobaltocyankalium in Lösung.

---

1) Elektrolytische Trennung: Vortmann, Ztg. 18. R. 171.

Das alkalihaltige Tonerdehydrat muß nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt werden, ehe es getrocknet und geglüht wird. Im Filtrate bestimmt man das Kobalt, nachdem die Cyanverbindungen durch Eindampfen mit Salzsäure und Erhitzen des Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt worden sind.

Sämtliche Metalle der dritten Gruppe nebeneinander. I. Qualitativer Nachweis.[1] Man fällt alle Metalle durch Schwefelammonium aus (oder schmilzt nach S. 172) und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag (Schmelzrückstand) mit sehr verdünnter Salzsäure.[2] Hierbei bleiben Nickel und Kobalt ungelöst; durch Lösung des Rückstandes in Salpetersäure und Behandlung eines Teils der neutralisierten, nicht zu verdünnten Lösung mit salpetrigsaurem Kalium und Essigsäure (oder durch Rhodansalz und Amylalkohol) wird auf Kobalt, durch Zusatz von Cyankalium, Kalilauge und Brom zum anderen Teile (oder auch mittelst Dimethylglyoxim) auf Nickel geprüft.[3] Die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlages ist nach S. 159 zu untersuchen.

II. Quantitative Trennung. Man scheidet Nickel und Kobalt zusammen von den anderen Metallen wie bei I und trennt sie von einander nach S. 178. Die salzsaure Lösung der übrigen Metalle wird durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit, etwa vorhandenes Eisen durch Erhitzen mit Salpetersäure oxydiert und die Trennung nach S. 161 durchgeführt.

Kobalt, die alkalischen Erden und Alkalien. Man fällt das Kobalt durch Schwefelammonium.

Beispiele von Kobalt-Verbindungen.

Kobaltchlorür ($CoCl_2 \cdot 6 H_2O$), Kobaltsulfat ($Co SO_4 \cdot 7 H_2 O$), Tesseralkies ($Co As_3$), Speiskobalt ($Co As_2$),

---

1) Vgl. die Anm. S. 62.
2) S. hiezu Herz, Z. anorg. **27.** 390.
3) Elektrolyt. Nachweis von Kobalt: Coehn, Z El. **4.** 503.

Glanzkobalt ($CoS_2 \cdot CoAs_2$), Kobaltblüte ($Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$), Zaffer (geröstete Kobalterze) usw.

Titan, Ti.[1]

(At. G. 48,1.)

Amorphes, dunkelgraues oder schwarzes Pulver; im elektrischen Schmelzofen gewonnenes, kohlenstoffhaltiges Titan bildet feste Stücke mit glänzenden, weißen Bruchflächen und dem sp. Gew. 4,87.[2])

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Reine Titansäure färbt die Phosphorsalz- oder Boraxperle in der Oxydationsflamme nicht; bei anhaltendem Erhitzen in der Reduktionsflamme erscheint die Perle heiß gelb, kalt violett. Eisenhaltige Titansäure liefert in der Reduktionsflamme eine braungelbe bis braunrote Perle.

auf nassem Wege:

Die am häufigsten vorkommende Sauerstoffverbindung des Titans, die sog. Titansäure, TiO_2, bildet zwei verschiedene Hydrate von wechselnder Zusammensetzung. Das eine Hydrat entsteht durch Fällung von Titansalzen mit Alkalien (s. unten), das andere scheidet sich beim anhaltenden Kochen von Titansalzlösung als pulvriger Niederschlag ab. Das erstere Hydrat ist, wenn es in der Kälte ausgewaschen wurde, in Säuren leicht, das letztere dagegen, die Metatitansäure, sehr schwer löslich.

Alkalilaugen: weißer, gallertartiger Niederschlag von Titansäurehydrat, unlöslich im Überschuß. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser, auch nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ist der Niederschlag in Säuren löslich. Weinsäure verhindert die Fällung.

Ammoniak
Schwefelammonium
Kohlensaures Barium } ebenso.

Natriumthiosulfat fällt beim Kochen alles Titan als pulvrige, in Säuren wenig lösliche Metatitansäure.

Essigsaures Natrium: Ebenso.

Phosphorsaures Natrium erzeugt in einer salzsauren Lösung von Titansäure einen weißen gallertartigen Niederschlag von basischem Titanphosphat ($Ti(OH)PO_4 \cdot H_2O$).[3])

---

1) Ausführliche Untersuchungen über das Titan: von d. Pfordten, Ann. **234.** 258. — **237.** 201.

2) Moissan, C. r. **120.** 290.

3) Merz, J. pr. **99.** 171.

Wasserstoffsuperoxyd. Setzt man einige Tropfen einer neutralen Wasserstoffsuperoxydlösung zu einer schwefelsauren Lösung von Titansäure, so färbt sich die Flüssigkeit orangerot, oder, wenn nur sehr wenig Titansäure vorhanden ist, hellgelb. Wahrscheinlich entsteht hiebei eine höhere Oxydationsstufe des Titans ($Ti\ O_3$?).[1] (Vergl. Chromsäure S. 101.)

Zink erzeugt in einer salzsauren Lösung von Titansäure eine violette oder blaue Färbung, welche beim Stehenlassen verschwindet unter Ausscheidung eines blauen Niederschlages von Titanoxyd, $Ti_2\ O_3$.[2])

Gewichtsanalytische Bestimmung.[3])

Wägungsform:

Titansäure ($Ti\ O_2$). Man versetzt die Lösung mit Ammoniak in geringem Überschusse, filtriert ab, trocknet den ausgewaschenen Niederschlag, glüht und wägt ihn.

Trennungen.

Zur Trennung des Titans von den Metallen dieser Gruppe sowie von den alkalischen Erden und Alkalien wird entweder benützt die Fällbarkeit des Titans

1) durch Kochen seiner stark verdünnten neutralen oder mäßig sauren Lösungen,

2) durch Ammoniak,

3) durch kohlensaures Barium bei gewöhnlicher Temperatur, oder seine Nicht-Fällbarkeit durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Weinsäure.

Etwa vorhandenes Eisenoxydsalz ist bei Anwendung der Methoden 1) und 3) vorher durch schweflige Säure zu reduzieren.

Das natürliche Titaneisen (Titansäure mit Eisenoxydul) ist in Säuren unlöslich. Durch Schmelzen des fein gepulverten Minerals mit 6 T. sauren schwefelsauren Kaliums werden die in demselben enthaltenen Metalle (außer Titan und Eisen meist Mangan und Magnesium) in lösliche Sulfate verwandelt. Aus der kalt bereiteten wäßrigen Lösung der Schmelze fällt man Titan und Eisen zusammen in der Kälte durch Ammoniak und trennt sie nach einer der obigen Methoden — Entfernung der Schmelzen aus den Platintiegeln; Z. ang. **1888.** 569. — Anwendung von Natriumsuperoxyd: Hempel, Z. anorg. **3.** 193. — Trennung von Titan und Aluminium: Gooch, Z. **26.** 242.

1) Weller, B. **15.** 2592. — Noyes, Ztg. **15.** R. 82. — Vanadinsäure verhält sich ähnlich; doch verschwindet die durch Vanadin erzeugte Färbung bei Zugabe eines Überschusses von Reagens.

2) S. auch R. Fresenius, Z. **24.** 410.

3) S. auch Ledebur, Ztg. **9.** 483. — Newton, Z. anorg. **57.** 278.

Beispiele von Titan-Verbindungen:

Rutil [Anatas, Brookit] (TiO_2), Titaneisen [Menacanit] (TiO_3Fe), Titanit ($TiSiO_5.Ca$).

Uran, U.[1]

(At. G. 238,5.)

Silberglänzendes Metall (spez. Gew. 18,68).

Reaktionen

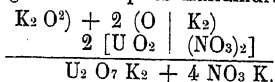
auf trockenem Wege:

Uranverbindungen färben die Phosphorsalz- und Boraxperle in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme grün.

auf nassem Wege (Versuchslösung Urannitrat):

Die häufiger vorkommenden Uransalze entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem Uranoxyd, UO_3, und enthalten alle das zweiwertige Radikal UO_2, Uranyl, z. B. $UO_2(NO_3)_2$ (Uranylnitrat), UO_2SO_4 (Uranylsulfat) etc. Ihre wäßrigen Lösungen sind gelb gefärbt; sie reagieren schwach sauer, färben aber auch Curcumapapier braun. Diese braune Färbung verschwindet wieder, wenn man freie Mineralsäuren oder eine größere Menge von Essigsäure zusetzt.

Kalilauge fällt gelbes amorphes Kaliumuranat:

$$\frac{K_2O^{2)} + 2\,(O \mid K_2) \quad 2\,[UO_2 \mid (NO_3)_2]}{U_2O_7K_2 + 4\,NO_3K.}$$

Ammoniak: gelber flockiger Niederschlag von Ammoniumuranat, $U_2O_7(NH_4)_2$, löslich in kohlensaurem Ammoniak.

Kohlensaures Natrium: gelber flockiger Niederschlag von Uranylnatriumcarbonat, $UO_2CO_3 \cdot 2\,Na_2CO_3$, schwer löslich im Überschusse des Fällungsmittels.

Kohlensaures Ammoniak: gelber flockiger Niederschlag von Uranylammoniumcarbonat, leicht löslich im Überschusse.

Kohlensaures Barium fällt schon in der Kälte alles Uran.

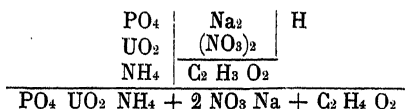
Phosphorsaures Natrium fällt aus einer mit essigsaurem Ammoniak versetzten Uranylsalzlösung gelblichweißes Uranylammoniumphosphat:

---

1) Ausführliche Untersuchungen über Uran. Zimmermann, Ann. **204.** 204. — **216.** 1. — **232.** 273. — Alibegoff, Ann. **233.** 117.

2) Selbstverständlich ist hier nur der einfacheren Schreibweise wegen für die Formel des Kalihydrats, KOH, die des Anhydrids, K_2O, eingesetzt.

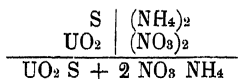
$$\begin{array}{r|c|l} PO_4 & Na_2 & H \\ UO_2 & (NO_3)_2 & \\ NH_4 & C_2H_3O_2 & \end{array}$$

$$\overline{PO_4\,UO_2\,NH_4 + 2\,NO_3Na + C_2H_4O_2}$$

unlöslich in Essigsäure.

Arsensaures Natrium verhält sich ähnlich.

Schwefelammonium: schokoladebrauner Niederschlag von Uranylsulfid:

$$\begin{array}{r|l} S & (NH_4)_2 \\ UO_2 & (NO_3)_2 \end{array}$$

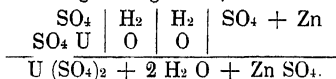
$$\overline{UO_2S + 2\,NO_3NH_4}$$

löslich in kohlensaurem Ammoniak und in verdünnten Säuren Beim Erwärmen unter Wasser zerfällt der Niederschlag in Uranoxydul und Schwefel:

$$UO_2S = UO_2 + S.$$

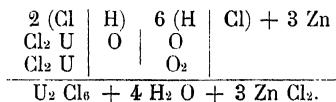
Durch Glühen bei Luftzutritt wird er in Uranoxydoxydul, U_3O_8, verwandelt.

Zink. Setzt man zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Uranylsulfat metallisches Zink, so wird die gelbe Lösung nach und nach grün gefärbt; es entsteht Uranosulfat:

$$\begin{array}{r|c|c|l} SO_4 & H_2 & H_2 & SO_4 + Zn \\ SO_4U & O & O & \end{array}$$

$$\overline{U(SO_4)_2 + 2\,H_2O + Zn\,SO_4.}$$

Eine salzsaure Lösung von Uranylchlorid wird dagegen durch metallisches Zink bei Luftabschluß hyacinthrot gefärbt unter Bildung von Uransubchlorür:

$$\begin{array}{r|c|c|l} 2\,(Cl & H) & 6\,(H & Cl) + 3\,Zn \\ Cl_2U & O & O & \\ Cl_2U & & O_2 & \end{array}$$

$$\overline{U_2Cl_6 + 4\,H_2O + 3\,Zn\,Cl_2.}$$

Beim Schütteln mit Luft wird die rote Lösung grün, indem Uranochlorid, UCl_4, gebildet wird.

Ferrocyankalium erzeugt in den Lösungen der Uranylsalze einen braunroten Niederschlag, bei großer Verdünnung eine blutrote Färbung. (Sehr empfindliche Reaktion.)[1]

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Uranoxyduloxyd (U_3O_8). Man erhält es durch Glühen

1) aller Sauerstoffverbindungen des Urans,
2) der Uransalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren,

---

1) Wasserstoffsuperoxyd: Aloy, Bull. [3] **27.** 734.

3) des Uranysulfids (oder des Gemenges von Uranoxydul und Schwefel, welches entsteht, wenn man das Uranylsulfid unter Wasser erhitzt).

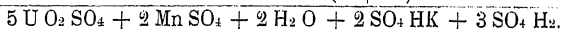
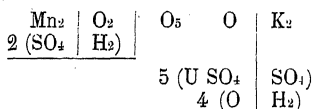
ad 3) Abscheidung des Urans als Uranylsulfid: Die Lösung wird mit Ammoniak und Schwefelammonium in geringem Überschusse versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit auf ihrer Oberfläche Schwefel abscheidet und der Niederschlag eine schwarze Farbe angenommen hat. Das gebildete Gemenge von Urandioxyd und Schwefel wird nach dem Abfiltrieren mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, und mit dem Filter in einem Platintiegel (zuletzt über dem Gebläse) geglüht.[1])

Mafsanalytische Bestimmung.[2])

Bestimmung mittelst Permanganat.

a) Prinzip. Die Uranylsalze werden bei Gegenwart von Schwefelsäure und bei Luftabschluß durch metallisches Zink vollkommen reduziert zu Uranosulfat (S. 185). Das letztere wird aber durch Kaliumpermanganat wieder oxydiert zu Uranylsulfat in folgender Weise:

$$\begin{array}{r|l|rl|l} Mn_2 & O_2 & O_5 & O & K_2 \\ 2\,(SO_4 & H_2) & & & \\ \hline & & 5\,(U\,SO_4 & & SO_4) \\ & & & 4\,(O & H_2) \end{array}$$

$$5\,U\,O_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 2\,H_2\,O + 2\,SO_4\,HK + 3\,SO_4\,H_2.$$

Je 2 Mol. Permanganat entsprechen also 5 At. Uran.

b) Maßflüssigkeit. Die Bereitung sowie die Titerstellung derselben erfolgt nach S. 138

c) Ausführung Die Lösung des Uranylsalzes wird in einem mit Kautschukventil versehenen Kölbchen mit überschüssiger Schwefelsäure und metallischem Zink versetzt, eine halbe Stunde erwärmt, dann in einer Porzellanschale mit ungefähr 500 ccm Wasser verdünnt und mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert.

Trennungen.

Uran und Titan. Durch Übersättigen der sauren Lösung mit kohlensaurem Ammoniak fällt man das Titan; im Filtrate vertreibt

---

1) Zimmermann, Ann. **213.** 294 — S. auch Alibegoff, l. c. — Best. u. Trennungen: Kern, C. Bl. **1901.** II. 1180.

2) Belohoubek, J. pr **99.** 231, und Zimmermann, Ann. **213.** 307 u. 317. — Jodometr. Best.: Glasmann, B. **37.** 189.

man durch Erhitzen das kohlensaure Ammoniak und fällt das Uran durch Schwefelammonium.

Uran und Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink. Man fällt aus der mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak versetzten Lösung die neben dem Uran vorhandenen Metalle durch Schwefelammonium.

Uran und Eisen, Chrom, Aluminium. Die Lösung wird mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak versetzt und 48 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag enthält dann alles Eisen, Chrom, Aluminium; im Filtrate fällt man das Uran nach Zerstörung des kohlensauren Ammoniaks durch Schwefelammonium.

Uran und Magnesium. Aus der mit Chlorammonium versetzten Lösung wird durch Kochen mit Ammoniak das Uran und im Filtrate durch Zusatz von Ammoniak und phosphorsaurem Natrium das Magnesium gefällt.

Uran und Calcium oder Strontium. Man scheidet das Calcium oder Strontium durch Schwefelsäure und Alkohol ab, verdampft das Filtrat und fällt das Uran durch Schwefelammonium.

Uran und Barium. Man fällt das Barium durch Schwefelsäure.

Uran und die Alkalien. Das Uran wird durch Schwefelammonium gefällt, im Filtrate bestimmt man nach Entfernung der Ammonsalze (durch Erhitzen nach S. 63) die Alkalien.

Beispiele von Uran-Verbindungen:

Uranpecherz[1]) [Pechblende], Uranylnitrat ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$), Uranylchlorid ($UO_2Cl_2$), Uranylsulfat ($UO_2SO_4 \cdot 6 H_2O$), Uranylacetat ($UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2 H_2O$), Uranglimmer usw.

Thorium. Th.

(At. G. 232,5.)

Graues krystallinisches Pulver von spez. G. 11,0 Die Thoriumverbindungen sind abzuleiten von dem Oxyd ThO_2 (Thorerde). Letzteres bildet, gemengt mit wenig Ceroxyd (ca. 1 %), den Hauptbestandteil der „Gas-Glühstrümpfe“.[2])

Reaktionen

auf nassem Wege:

Thoriumsulfat $Th(SO_4)_2$ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; beim Kochen einer kalt gesättigten Lösung entsteht eine

---

1) Durch Digestion des (in der Hauptsache aus Uran und Sauerstoff bestehenden, aber meist bleihaltigen) Uranpecherzes mit mäßig verdünnter Schwefelsäure werden die in demselben enthaltenen Metalle in Sulfate verwandelt.

2) Bedeutung des Ceroxyds: Bunte, B. **31.** 10. — Analyse von Glühstrümpfen: Stillmann, Ztg. **30.** 60.

weiße flockige Fällung, welche beim Erkalten langsam wieder verschwindet.

Kalilauge: weißer gallertartiger Niederschlag ($Th(OH)_4$), unlöslich im Überschusse, beim Glühen ThO_2 liefernd, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, aber durch längeres Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat[1]) in lösliches Thoriumsulfat verwandelt wird.

Ammoniak sowie **Schwefelammonium** ebenso.

Kohlensaures Natrium: weißer gelatinöser Niederschlag von Carbonat. Derselbe löst sich in großem Überschusse des Fällungsmittels und kommt beim Kochen einer solchen Lösung wieder zum Vorschein.

Kohlensaures Ammon: Ebenso; Niederschlag sehr leicht löslich in überschüssigem Reagens, beim Erhitzen wieder ausfallend.

Kohlensaures Barium: schon in der Kälte vollständige Fällung.

Thioschwefelsaures Natrium: beim Kochen nahezu vollständige Fällung von Thiosulfat, gemengt mit Schwefel.[2])

Oxalsäure fällt in neutraler oder schwach saurer Lösung sämtliches Thor als weißes, krystallinisches oxalsaures Salz, fast unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

Oxalsaures Ammoniak erzeugt den nämlichen Niederschlag, der sich aber hier im Überschusse des Fällungsmittels, namentlich beim Kochen, leicht löst. (Unterschied von Cer.) Fügt man zu dieser heißen Lösung Salzsäure, so fällt fast sämtliches Thorium als Oxalat[3]) aus. (Charakteristische Reaktion.)

Fluorkalium: weißer gallertartiger Niederschlag, der allmählich ein kleineres Volumen annimmt und sich zu Boden setzt.

Schwefelsaures Kalium, in kalt gesättigter Lösung, veranlaßt die Bildung eines schwer löslichen, krystallisierten Doppelsalzes, $Th(SO_4)_2 \cdot 2\,SO_4K_2 \cdot 2\,H_2O$.

Quantitative Bestimmung.

Wägungsform:

Thoriumoxyd (ThO_2). Thoriumverbindungen mit flüchtigen Säuren werden mit verdünnter Schwefelsäure übergossen; nach vorsichtigem Verjagen der Säure wird schließlich auf dem Gebläse geglüht und der Rückstand gewogen.

Zur Abscheidung des Thoriums benützt man je nach der Natur der vorhandenen Beimengungen die Fällbarkeit des Metalls durch Ammoniak[4]), thioschwefelsaures Natrium oder oxalsaures Ammoniak (bei Gegenwart von Salzsäure).

---

1) Aufschließungsmethode für „Glühstrümpfe".
2) Chydenius, P. Ann **119.** 46.
3) Zusammensetzung: Glaser, Z. **37.** 25.
4) Anwendung von Anilin: Kolb, J. pr. Ch. (2) **66.** 59. — Best. im Monazitsande: Benz, Z. ang. **1902.** 297.

Trennungen.

S. hierüber insbesondere: R. Fresenins u. Hintz, Z. **35.** 525. — Hintz u. Weber, Z. **36.** 27. 676. — Glaser, ibid. 213. — Hintz, Z. **37.** 94. — Drossbach, Z. ang. **1901.** 655.

Cer. Ce.

(At. G. 140,25.)

Eisengraues Metall vom sp. G. 7,04.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Die Boraxperle wird durch Cerverbindungen in der Oxydationsflamme dunkelrot gefärbt, beim Erkalten verblaßt die Farbe wieder. In der Reduktionsflamme bleibt die Perle farblos.

auf nassem Wege:

Das Cer bildet die Oxydationsstufen $Ce_2 O_3$ und $Ce O_2$ (vielleicht auch $Ce O_3$). Die Cerosalze $Ce R_3$ sind farblos, die Cerisalze $Ce R_4$ orange gefärbt; letztere gehen sehr leicht in basische Salze über. Die folgenden Reaktionen beziehen sich auf die Anwendung von Ceronitrat $Ce (NO_3)_3$.

Kalihydrat: weißer Niederschlag des Hydrats $Ce (OH)_3$, unlöslich im Überschusse, an der Luft durch Oxydation langsam gelb werdend. Bei Gegenwart von Weinsäure und ähnlichen organischen Verbindungen verschwindet der Niederschlag beim Zusatze von überschüssiger Kalilauge. — Beim Glühen an der Luft verwandelt sich das Hydrat in gelbes Dioxyd, $Ce O_2$, welches in Säuren unlöslich ist, aber durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium in lösliches Sulfat übergeführt werden kann.

Ammoniak, sowie **Schwefelammonium** fällen ebenfalls das Hydrat; Weinsäure, Citronensäure etc. verhindern die Fällung oder bewirken, daß der Niederschlag in überschüssigem Reagens sich leicht löst.

Kohlensaures Natrium: weißer Niederschlag, unlöslich im Überschusse.

Kohlensaures Barium: schon in der Kälte völlige Fällung, aber langsamer als bei Aluminium und Eisen.

Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak: weißer voluminöser, aber rasch pulverig werdender Niederschlag des Oxalats, unlöslich in überschüssiger Oxalsäure und in oxalsaurem Ammoniak (Unterschied von Thorium), löslich in viel Salzsäure.

Kaliumsulfat, kalt gesättigt, erzeugt in konzentr. Cerosalzlösung krystallinische Fällung von $Ce_2 (SO_4)_3 \cdot 3 SO_4 K_2$, wenig löslich in kalt gesättigter Lösung von Kaliumsulfat.

Wasesrstoffsuperoxyd, vermischt mit Ammoniak, erzeugt voluminösen hellroten Niederschlag ($Ce O_3 \cdot x H_2 O$?).[1]) Sehr empfindliche Reaktion.

---

1) Lecoq de Boisbaudran. C. r. **100.** 605.

Unterchlorigsaures Natrium, mit Alkalilauge, fällt dunkles Gemisch der höheren Oxydationsstufen.

Bleisuperoxyd und **Salpetersäure** veranlassen Gelbfärbung. (Bildung von Ce $(NO_3)_4$).

Thioschwefelsaures Natrium: beim Kochen kein Niederschlag. (Unterschied von Thorium.)

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Cerdioxyd (CeO_2). Man fällt durch Ammoniak (bei Abwesenheit von organischen Säuren) und glüht den ausgewaschenen Niederschlag bis zu konstantem Gewichte.

Maſsanalytische Bestimmung und Trennungen:

R. Fresenius u. Hintz, Z. **35.** 525. — Hintz u. Weber, Z. **36.** 676. — **37.** 94. — Browning, Z. anorg. **22.** 297. — v. Knorre, B. **33.** 1924. — Waegner u. Müller, B. **36.** 282. — Meyer u. Schweitzer, Z. anorg. **54.** 104.

Anhang.

Qualitativer Nachweis der Metalle der 2. und 3. Gruppe bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Bei der qualitativen Analyse werden die Metalle der dritten Gruppe, um sie von den alkalischen Erden und den Alkalien zu trennen, meist zusammen durch Schwefelammonium oder teilweise durch Ammoniak ausgefällt. Enthält nun die Lösung neben alkalischen Erden auch Phosphorsäure [1]) oder Oxalsäure, [2]) so befinden sich in dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen ($S(NH_4)_2$- oder (NH_4OH)-Niederschlage auch die

1) Nachweis: Man löst eine kleine Menge der Substanz (oder des Schwefelammonium-Niederschlages) in Salpetersäure und erwärmt diese Lösung mit einem Überschusse von molybdänsaurem Ammoniak: Bei Gegenwart von Phosphorsäure gelber krystallinischer Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak. (Siehe Phosphorsäure.)

2) Nachweis: Eine kleine Probe des Schwefelammoniumniederschlages wird mit Soda gekocht; das Filtrat, in welchem die Oxalsäure jetzt als Natriumsalz enthalten ist, wird mit Essigsäure angesäuert und mit Chlorcalcium versetzt: Bildung von C_2O_4Ca.

alkalischen Erden und zwar als Phosphate oder Oxalate, weil die letzteren nur in Säuren und nicht in Wasser löslich sind, also sich ausscheiden müssen, sobald die lösende Säure neutralisiert wird. In diesem Falle muß der Niederschlag auch auf alkalische Erden untersucht werden. Dies kann aber erst geschehen nach Beseitigung der Phosphorsäure[1]) und Oxalsäure.

I. Entfernung der Phosphorsäure.

1) Prinzip: Phosphorsäure bildet mit Metazinnsäure eine in starker Salpetersäure unlösliche Verbindung.

Den Schwefelammoniumniederschlag untersucht man zweckmäßig zuerst auf Eisen, Mangan und Chrom, und löst zu diesem Zwecke einen kleinen Teil desselben in warmer verdünnter Salpetersäure. Eine Probe dieser Lösung wird mit Ferrocyankalium auf Eisen, eine zweite mit Bleisuperoxyd auf Mangan geprüft; bei Abwesenheit von Eisen versetzt man die dritte Probe mit wenig Kaliumpermanganat, kocht und filtriert: Chrom gibt sich durch die gelbe Farbe der gebildeten Chromsäure zu erkennen, entweder direkt oder nachdem man überschüssiges Permanganat durch Erhitzen mit Essigsäure zerstört und vom gefällten MnO_3H_2 abfiltriert hat.[2]) Bei Gegenwart von Eisen ist zur Prüfung auf Chrom die Salpeter-Schmelze (S. 105) zu benützen.

Nach diesen Vorproben beschränkt sich — bei Abwesenheit von Nickel und Kobalt — die weitere Untersuchung auf Zink, Aluminium und die alkalischen Erden:

Die Hauptmenge des Schwefelammoniumniederschlages wird (mittelst Filtrierpapier oder besser) auf einem Stückchen Ton möglichst vom anhaftenden Wasser befreit und in konzentrierter Salpetersäure

1) Die quantitative Trennung der Phosphorsäure von den Metallen wird später besprochen werden.

2) Antony u. Mondolfo, Gazz. 28. II. 143.

(sp. G. 1,4) gelöst. Hierauf fügt man einige Stückchen metallischen Zinns hinzu, und erwärmt, bis dieses völlig in Zinnsäure verwandelt und mit dieser sämtliche Phosphorsäure in unlöslicher Form abgeschieden ist. Nach dem Erkalten dekantiert man die möglichst geklärte Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter; das Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt und gekocht: Im entstehenden Niederschlage ist noch auf Aluminium (nach S. 99), in der neuerdings filtrierten Lösung auf Zink und alkalische Erden zu prüfen.

Bei Gegenwart von Nickel und Kobalt müßte nach Beseitigung der Phosphorsäure eine wiederholte Fällung mit Schwefelammonium und Untersuchung nach S. 181 und 159 erfolgen.

2) Prinzip: Ferriphosphat und Aluminiumphosphat sind fast unlöslich in Essigsäure[1]), die Phosphate des Zinks und Mangans sowie jene der alkalischen Erden sind dagegen bei gewöhnlicher Temperatur in jener Säure löslich: Die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlages wird vor allem auf Eisen geprüft, indem man eine Probe derselben mit Ferricyankalium versetzt. Ist Eisen vorhanden, so muß dasselbe durch Erwärmen der Hauptportion mit etwas Salpetersäure in Eisenchlorid verwandelt werden. Die kalte Lösung wird dann mit kohlensaurem Natrium nahezu neutralisiert und mit überschüssigem essigsaurem Natrium versetzt. Hiebei wird entweder

a) die Lösung klar und farblos bleiben: bei Abwesenheit von Aluminium und Eisen,

oder b) ein Niederschlag ohne Rotfärbung der Flüssigkeit auftreten: bei Gegenwart von Aluminium oder Eisen, ohne daß aber letzteres im Überschusse (gegenüber der Phosphorsäure) vorliegt,

---

1) Diese Methode ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Chrom. Prüfung auf letzteres s. bei Methode 1).

oder c) Niederschlag und Rotfärbung erfolgen, falls überschüssiges Eisen vorhanden ist.

In letzterem Falle kocht man direkt, in den Fällen a) und b) aber erst, nachdem Eisenchlorid bis zur Rotfärbung zugesetzt wurde. Sobald die Lösung durch das Kochen farblos geworden ist, enthält der Niederschlag sämtliche Phosphorsäure an Eisen (oder zum Teil an Aluminium) gebunden, außerdem den Überschuß des Eisens als basisches Acetat; im Filtrate sind die alkalischen Erden neben Mangan und Zink nachzuweisen. Den Niederschlag prüft man noch auf Tonerde, indem man denselben mit Kalilauge erhitzt und die erhaltene alkalische Lösung nach S. 99 mit Chlorammonium behandelt.

II. Entfernung der Oxalsäure.

Man kocht den $(S(NH_4)_2)$- oder (NH_3)-Niederschlag einige Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, filtriert heiß und wäscht aus, bis eine Probe des Waschwassers mit Essigsäure und Chlorcalcium keinen Niederschlag mehr gibt; die Oxalsäure wird hiedurch als lösliches Natriumsalz beseitigt. Den Rückstand auf dem Filter löst man in Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Schwefelammonium; das Filtrat enthält dann die alkalischen Erden.

III. Entfernung von Oxalsäure und Phosphorsäure.

Man beseitigt zuerst die Oxalsäure nach II; der hiebei verbleibende Rückstand, welcher in diesem Falle neben Sulfiden, Carbonaten und Hydraten auch noch Phosphate der Metalle enthält, wird nach I 1) oder 2) untersucht.

Wurde der ursprüngliche Niederschlag nicht durch Schwefelammonium, sondern durch Ammoniak erzeugt, so beschränkt sich seine Prüfung auf Aluminium, Chrom, Eisen (event. Mangan) und alkalische Erden.

Vierte Gruppe.

Silber, Blei, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, (Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium).

Sämtliche Metalle dieser Gruppe werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff auch bei Gegenwart freier Mineralsäuren gefällt (Unterschied von der dritten Gruppe;[1]) die gefällten Schwefelverbindungen sind in Schwefelammonium unlöslich[2]) (Unterschied von der fünften Gruppe).

Silber. Ag.

(At. G. 107,93.)

Weißes, glänzendes Metall (sp. G. 10,5; Schmp. 964°).[3])

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Auf Kohle mit Soda in der Reduktionsflamme geschmolzen, geben die Silbersalze ein weißes, duktiles Metallkorn, aber keinen Beschlag.

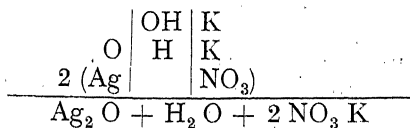
auf nassem Wege (Versuchslösung $Ag\,NO_3$):

Alkalilaugen: brauner Niederschlag von Silberoxyd:

---

1) Für die Fällungen mit Schwefelwasserstoff sind sehr praktisch die Flaschen nach Graebe, B. **31.** 2981. – Anwendung von Thioessigsäure statt Schwefelwasserstoff: R. Schiff u. Tarugi, B **28.** 1204. — Tarugi, Gazz. **25.** I 341. — Betreffs Ammoniumdithiocarbonat s. Klein, Ztg. **22.** R. 279. — Hydrazinsalz etc.: Knoevenagel u. Ebler, B. **35.** 3055. — S. auch Ebler, Z. anorg. **48.** 61. – „Analyse ohne Schwefelwasserstoff": Vortmann (Verlag Deuticke) 1908.

2) Schwefelkupfer ist in Schwefelammonium etwas löslich.

3) Violle, C. r. **89.** 702.

löslich in etwa 3000 T. Wasser. Das Oxyd verliert bei längerem Aufbewahren einen Teil seines Sauerstoffs und enthält dann metallisches Silber; bei 300° zersetzt es sich vollständig in Silber und Sauerstoff.

Ammoniak in sehr geringer Menge zu neutralem Silbernitrat gesetzt erzeugt ebenfalls Silberoxyd. Die von dem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit enthält eine Verbindung $[Ag(NH_3)_2]NO_3$. Silberoxyd löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.

Kohlensaures Natrium: gelblich weißer, flockiger Niederschlag von kohlensaurem Silber (CO_3Ag_2). Der Niederschlag zersetzt sich am Lichte und wird schwarz. In Cyankalium ist er löslich unter Bildung von Silbercyankalium, $[Ag(CN)_2]\cdot K$; hierin gehört das Silber zum Anion, in $(NO_3)[(NH_3)_2Ag]$ dagegen zum Kation.

Kohlensaures Ammoniak: in geringer Menge zugesetzt erzeugt ebenfalls gelblich weißen Niederschlag von kohlensaurem Silber, löslich im Überschusse.

Phosphorsaures Natrium: gelber flockiger Niederschlag von Triphosphat (PO_4Ag_3), löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze: in konzentrierten Silberlösungen krystallinischer Niederschlag (rhombische Pyramiden) von Silbersulfat (SO_4Ag_2), löslich in etwa 200 T. kalten und in 68 T. kochenden Wassers.

Chlorwasserstoff und lösliche Chlormetalle: weißer käsiger Niederschlag von Chlorsilber ($ClAg$). Die Flüssigkeit ist durch fein verteilten Niederschlag anfangs milchig getrübt; beim Schütteln oder Erwärmen ballt sich indes der Niederschlag zusammen und die

Flüssigkeit wird klar. Der Niederschlag ist fast unlöslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure.[1]) Deshalb entsteht selbst in äußerst verdünnten Silberlösungen auf Zusatz von Salzsäure noch eine Trübung oder ein Opalisieren.[2]) Der Niederschlag ist leicht löslich in Ammoniak, wahrscheinlich als Cl $[(NH_3)_2 Ag]$, in Cyankalium und bei Abwesenheit von Säure in Natriumthiosulfat. Aus der Lösung in Ammoniak wird durch Salpetersäure wieder Chlorsilber ausgefällt. Am Lichte wird der Niederschlag violett unter Freiwerden von Chlor.[3]) — Bromsilber verhält sich ähnlich.

Jodkalium: (JK): gelber, käsiger Niederschlag von Jodsilber (J Ag), unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in Ammoniak und Ammoncarbonat. Durch Chlor wird aus demselben Jod frei gemacht: $Ag J + Cl = Cl Ag + J$.

Cyankalium: weißer, käsiger Niederschlag von Cyansilber Ag CN, unlöslich in Wasser und kalter verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak und in überschüssigem Cyankalium (Bildung von Silbercyankalium, $[Ag (CN)_2] K$. Aus der cyankalischen Lösung fällt auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure wieder Cyansilber aus.

Chromsaures Kalium (neutrales) ($Cr O_4 K_2$): braunroter Niederschlag von chromsaurem Silber ($Cr O_4 Ag_2$), leicht löslich in Ammoniak, schwer in Salpetersäure.

Kaliumbichromat ($Cr_2 O_7 K_2$): rotbrauner Niederschlag von doppeltchromsaurem Silber ($Cr_2 O_7 Ag_2$), ebenfalls löslich in Ammoniak, schwer in Salpetersäure.

Ferrocyankalium: weißer, flockiger Niederschlag von Ferrocyansilber, $Fe (CN)_6 Ag_4$.

---

1) S betreffs der Löslichkeit in Wasser, Cooke, Z. **22.** 87.

2) Bei der Prüfung auf Spuren von Silber vermeide man einen allzu großen Überschuß von Salzsäure, da Chlorsilber in viel Salzsäure merklich löslich ist.

3) S. v. Bibra, J. pr. (2) **12.** 39.

Ferricyankalium: braunroter Niederschlag von $Fe(CN)_6Ag_3$.

Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium: schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber (SAg_2), löslich in warmer Salpetersäure, unlöslich in Ammoniak und Schwefelammonium.

Zink scheidet aus Silbersalzlösungen, sowie aus Chlorsilber (aus letzterem bei Gegenwart von freier Schwefel- oder Salzsäure) metallisches Silber ab.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Chlorsilber ($ClAg$), Schwefelsilber (SAg_2), Cyansilber ($AgCN$), metallisches Silber.

Chlorsilber ($ClAg$). Die mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte Silbersalzsösung wird bis zum Kochen erhitzt und dann mit Salzsäure in mäßigem Überschusse versetzt. Durch vorsichtiges Umschwenken und wiederholtes Erhitzen der Lösung, durch längeres Stehenlassen oder auch durch anhaltendes Umrühren mit einem Glasstabe bewirkt man das Zusammenballen und Absitzen des Niederschlages. Sobald die über demselben stehende Flüssigkeit ganz klar ist, filtriert man ab und wäscht den Niederschlag (möglichst vor Licht geschützt) mit kaltem Wasser aus. Den bei 100° getrockneten Niederschlag trennt man so gut als möglich vom Filter, bringt ihn in einen gewogenen Porzellantiegel, erhitzt ihn gerade bis zum Schmelzen, läßt erkalten und wägt. Das Filter verbrennt man für sich in einem gewogenen Porzellantiegel, erwärmt den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure, dann mit Salzsäure, verdampft, erhitzt bis zu beginnendem Schmelzen und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des Rückstandes, vermindert um die Menge der Filterasche, ist der Hauptmenge des Chlorsilbers zuzuzählen.

Bromsilber und Jodsilber werden durch Glühen im Chlorgasstrome in wägbares Chlorsilber verwandelt.

Schwefelsilber (SAg_2). Die schwach saure Lösung des Silbersalzes wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Sollte dem Niederschlage Schwefel beigemengt sein (wie das z. B. bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisenoxydsalz in der ursprünglichen Lösung der Fall sein würde), so führt man denselben am zweckmäßigsten durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Silber über oder man verdrängt nach vollendetem Auswaschen das Wasser durch Alkohol, gießt dann ein Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff auf, wäscht hierauf den freien Schwefel durch Schwefelkohlenstoff[1]) weg, entfernt diesen wieder durch Alkohol und trocknet schließlich bei 100°.

Cyansilber ($AgCN$). Die neutrale Lösung wird mit Cyankalium versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Hierauf fügt man verdünnte Salpetersäure in geringem Überschusse hinzu und erwärmt s c h w a c h. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° und wägt.

Metallisches Silber erhält man

1) durch direktes Glühen von Silberoxyd, kohlensaurem Silber und organischen Silbersalzen,
2) durch Glühen von Chlor-, Brom- und Schwefel-Silber im Wasserstoffstrome,[2])
3) durch elektrolytische Fällung.

ad 3) E l e k t r o l y t i s c h e A b s c h e i d u n g d e s S i l b e r s:

a) A u s s a l p e t e r s a u r e r L ö s u n g: Zu der Lösung des salpetersauren Salzes, in welcher bis

---

1) Der zu verwendende Schwefelkohlenstoff darf beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand hinterlassen, widrigenfalls er zuvor über Quecksilber destilliert werden müßte.

2) Apparat von Rose, S. 122. — Umwandlung von Chlorsilber in Metall mittelst salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali: Lainer, M. f. Ch. **12.** 639. — Reduktion mittelst Formaldehyd: Vanino, B. **31.** 1763; mittelst Hydrochinon: Lidholm, B. **38.** 566.

zu 1,5 g Silber enthalten sein darf, fügt man 1—2 ccm Salpetersäure (1,4 sp. G.) und 5 ccm Alkohol, erwärmt auf 55—60° und elektrolysiert mit einer konstanten Badspannung von 1,35—1,38 Volt. Die Fällung dauert 6—8 Stunden, der Niederschlag muß ohne Stromunterbrechung ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet werden.[1])

b) Aus cyankalischer Lösung: Die Lösung des Silbersalzes (bis 0,5 g Metall) wird mit überschüssigem reinstem Cyankalium versetzt und bei $N \cdot D_{100} = 0{,}2 - 0{,}5$ A elektrolysiert. Die Fällung ist vollendet, sobald eine herausgenommene Probe beim Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium keine schwarze Ausscheidung ($S\,Ag_2$) mehr liefert. Das Auswaschen hat ohne Strom-Unterbrechung stattzufinden.[2])

Massanalytische Bestimmung.

1) Bestimmung durch Chlornatrium (Gay-Lussac).

a) Prinzip. Silber wird aus seinen Lösungen durch Kochsalzlösung gefällt als weißes, käsiges Chlorsilber (Cl Ag).

b) Maßflüssigkeit. 5,42 g reines, trockenes Chlornatrium werden in 1 Liter Wasser gelöst. 100 ccm dieser Lösung entsprechen 1 g Silber. Zur Urprüfung verwendet man völlig reines Silbernitrat oder reines Silber, welches genau abgewogen und in Salpetersäure gelöst wird.

c) Ausführung. Man läßt die Kochsalzlösung aus einer Bürette zu der in einer Stöpselflasche befindlichen, kalten Silberlösung unter kräftigem Umschütteln zufließen, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht.

1) Küster u. v. Steinwehr, Z. El. 4. 451.
2) E. L. M. — Classen, Z. El. 1. 289. — Schnellelektrolyse s. bei F. Smith, Quantit. Elektroanalyse.

2) Bestimmung durch Schwefelcyanammonium.[1])

a) Prinzip. Silber wird aus seinen Lösungen durch lösliche Schwefelcyanmetalle vollständig als weißes, käsiges Rhodansilber (Ag S CN) ausgeschieden.

b) Maßflüssigkeit. Man löst 7,5—8 g Schwefelcyanammonium in 1 Liter Wasser. Zur Urprüfung verwendet man reines Silber, welches genau abgewogen und in Salpetersäure gelöst wird; diese Lösung muß von salpetriger Säure durch Kochen befreit werden und wieder völlig erkaltet sein, ehe die Titration vorgenommon werden darf.

c) Indikator: Eisenammoniakalaun ($Fe(SO_4)_2 NH_4 \cdot 12 H_2O$), dessen wäßrige Lösung wie die aller Eisenoxydsalze durch Schwefelcyanammonium rot gefärbt wird.

d) Ausführung. Zu der verdünnten Silbersalzlösung setzt man eine kalt gesättigte Lösung von Eisenammoniakalaun, so daß auf circa 200 ccm der ersteren 5 ccm der letzteren treffen, und läßt dann aus der Bürette die Rhodanammoniumlösung zufließen, bis sich der weiße Silberniederschlag völlig abgesetzt hat und das bleibende Auftreten eines schwachen lichtbräunlichen Farbentons die Bildung von Schwefelcyaneisen, also einen kleinen Überschuß der Maßflüssigkeit anzeigt. (Während der ganzen Operation muß man fleißig schütteln.)

Trennungen.

Das Silber kann von sämtlichen Metallen der ersten, zweiten und dritten Gruppe durch Salzsäure getrennt werden.

Zur Abscheidung desselben von Aluminium, Chrom, den alkalischen Erden und Alkalien kann man auch die elektrolytische Fällung S. 198 a) benützen.

---

1) Volhard, Ann. **190.** 1. — S. hiezu Hoitsema, Z. ang. **17.** 647.

Beispiele von Silber-Verbindungen. Salpetersaures Silber [Höllenstein] (NO_3 Ag), schwefelsaures Silber (SO_4 Ag_2), Chlorsilber [Hornsilber] (Cl Ag), Jodsilber (J Ag), Silberglanz (S Ag_2), dunkles Rotgiltigerz [Pyrargyrit] (Sb S_3 Ag_3), lichtes Rotgiltigerz (As S_3 Ag_3), Silberantimonglanz (Sb S_2 Ag) usw.

Legierungen: Deutsche Silbermünzen (900 T. Ag, 100 T. Cu), englische Silbermünzen (925 T. Ag, 75 T. Cu), österreichische Kronen (835 T. Ag, 165 T. Cu).

Blei. Pb.

(At. G. 206,9.)

Bläulichweißes Metall (sp. G. 11,3) (Schmp. 322°).

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Auf der Kohle mit Soda in der Reduktionsflamme erhitzt geben die Bleiverbindungen ein duktiles Metallkorn und einen gelben Beschlag, der beim Erhitzen in der Oxydationsflamme und in der Reduktionsflamme verschwindet.

auf nassem Wege (Versuchslösung Pb $(NO_3)_2$):

Die am häufigsten vorkommenden Bleiverbindungen leiten sich ab vom Bleioxyd, Pb O.[1])

Alkalilaugen: weißer flockiger Niederschlag von Bleioxydhydrat (Pb $(OH)_2$), etwas löslich im Wasser, langsam löslich in überschüssiger Kalilauge (leichter beim Erwärmen) als Bleioxydkali, Pb (OK) (OH).[2])

Ammoniak: bei Abwesenheit organischer Säuren ebenfalls Ausscheidung von Bleioxydhydrat, unlöslich im Uberschusse.

Kohlensaures Natrium, sowie **kohlensaures Ammoniak,** im Überschusse zu der Auflösung eines neutralen

1) Betreffs der höheren Oxydationsstufen s. insbesondere Kaßner, Arch. Pharm. **237.** 409.

2) Andere Auffassung: Hantzsch, Z. anorg. **30.** 308. 312.

Bleisalzes gesetzt, fällen neutrales kohlensaures Blei ($CO_3\,Pb$) oder basisches Salz, beide unlöslich in Cyankalium (Unterschied von Silber).

Phosphorsaures Natrium: weißer, flockiger Niederschlag ($Pb_3\,(PO_4)_2$), löslich in Salpetersäure und in Kalilauge, unlöslich in Essigsäure.

Schwefelsäure und schwefelsaure Salze: weißer, pulveriger Niederschlag von schwefelsaurem Blei ($SO_4\,Pb$), löslich in 22800 T. reinen Wassers von gewöhnlicher Temperatur, noch weniger löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser, mehr löslich bei Gegenwart von Salz- oder Salpetersäure, unlöslich in Alkohol. Der Niederschlag löst sich leicht in heißer verdünnter Salzsäure, schwerer in warmer konzentrierter Schwefelsäure, und scheidet sich beim Verdünnen der letzteren wieder ab. Er ist leicht löslich in essigsaurem und in weinsaurem Ammoniak[1]) (Unterschied von schwefelsaurem Barium); auf Zusatz von chromsaurem Kalium zu einer solchen Lösung fällt gelbes chromsaures Blei aus (s. unten). Durch eine Lösung von kohlensaurem Alkali wird das schwefelsaure Blei schon bei g e w ö h n l i c h e r T e m p e r a t u r in Carbonat verwandelt (Unterschied von $Ba\,SO_4$; vergl. S. 66).

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium führen den Niederschlag in schwarzes Schwefelblei über. Kalilauge löst ihn unter Bildung von Bleioxydkali.

Chlorwasserstoff oder lösliche Chlormetalle: in nicht zu verdünnten Bleisalzlösungen weißer, flockiger Niederschlag von Chlorblei ($Pb\,Cl_2$), löslich bei 12,5° in 135 T. und bei Siedhitze in weniger als 30 T. Wasser; aus der heiß gesättigten Lösung krystallisiert es in rhombischen, seidenglänzenden Nadeln. Der Niederschlag ist schwer löslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in konzentrierter Salzsäure, besonders beim Erwärmen.

---

1) wahrscheinlich als $O{<}^{Pb\,(C_4\,H_4\,O_6\,NH_4)}_{Pb\,(C_4\,H_4\,O_6\,NH_4)} + SO_4\,(NH_4)_2$.

Jodkalium: in nicht zu verdünnten Lösungen gelber, pulveriger Niederschlag von Jodblei ($Pb J_2$), löslich in 1235 T. kalten und 194 T. kochenden Wassers (die Lösung ist farblos), ferner löslich in Jodkalium als $Pb J_3 K_2$. Aus der heiß gesättigten, mit etwas Essigsäure versetzten Lösung krystallisiert das Jodblei in glänzenden, goldgelben sechsseitigen Blättchen.

Einfach und doppelt chromsaures Kalium fällen gelbes, krystallinisches chromsaures Blei, $Cr O_4 Pb$, nahezu unlöslich in Wasser und in Essigsäure, schwer löslich in Salpetersäure, leicht löslich in Essigsäure, wieder fällbar aus dieser Lösung durch Essigsäure.

Ferrocyankalium: weißer, pulveriger Niederschlag von Ferrocyanblei, $Fe (CN)_6 Pb_2$.

Ferricyankalium: kein Niederschlag.

Schwefelcyankalium erzeugt in nicht zu verdünnter Bleisalzlösung eine hübsche Krystallisation (Nadeln) von Schwefelcyanblei.

Schwefelwasserstoff (Schwefelammonium): schwarzer Niederschlag von Schwefelblei ($Pb S$). Selbst äußerst verdünnte Bleilösungen werden durch Schwefelwasserstoff noch braun gefärbt. Der Niederschlag ist löslich in warmer verdünnter Salpetersäure, sowie in konzentrierter heißer Salzsäure. Enthält eine Bleisalzlösung viel freie Salzsäure, so wird das Blei durch Schwefelwasserstoff gar nicht oder nur unvollständig gefällt. In einer schwach salzsauren Lösung entsteht durch wenig Schwefelwasserstoff ein roter Niederschlag $(Cl Pb)_2 S$, welcher durch überschüssigen Schwefelwasserstoff ebenfalls (aber nur schwer vollständig) in schwarzes Schwefelblei ($Pb S$) verwandelt wird.

Zink scheidet aus Bleisalzlösungen metallisches Blei ab.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Schwefelsaures Blei ($Pb SO_4$), Bleioxyd ($Pb O$), chromsaures Blei ($Pb Cr O_4$), Chlorblei ($Pb Cl_2$), Bleihyperoxyd ($Pb O_2$).

Schwefelsaures Blei ($Pb SO_4$). a) Sind neben Blei durch Alkohol fällbare Substanzen nicht zugegen, so versetzt man die Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure im Überschusse, fügt dann das doppelte Volumen Alkohol hinzu, läßt mehrere Stunden stehen, filtriert, wäscht mit Weingeist aus, trocknet, glüht den vom Filter getrennten Niederschlag in einem Porzellantiegel ganz schwach und wägt. Das Filter wird mit salpetersaurem Ammoniak befeuchtet, in einem besonderen Porzellantiegel verbrannt und der Rückstand gewogen. Diese Methode dient namentlich auch zur Bestimmung des Bleis in Salzen organischer Säuren, wenn Blei nur als $Pb^{\cdot\cdot}$ vorliegt. (Bei direktem Glühen derselben entsteht neben Bleioxyd auch Metall!)

b) Darf aus irgend einem Grunde Alkohol nicht angewendet werden, so versetzt man die Lösung mit einem großen Überschusse von Schwefelsäure, filtriert erst nach längerem Absitzen, wäscht den Niederschlag zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann zur Verdrängung der Schwefelsäure mit Alkohol aus und verfährt schließlich wie oben.

Bleioxyd ($Pb O$) erhält man durch Glühen
1) von salpetersaurem,
2) von kohlensaurem Blei.

Chromsaures Blei ($Cr O_4 Pb$). Man versetzt die Lösung, falls sie neutral ist, mit Essigsäure, falls sie freie Säure enthält, mit essigsaurem Natrium, dann mit einfach chromsaurem Kalium und behandelt den Niederschlag nach S. 111.

Chlorblei ($Pb Cl_2$). Lösliche Bleisalze mit leicht flüchtigen Säuren kann man durch Eindampfen ihrer Lösung mit Salzsäure, Auswaschen des Rückstandes auf

einem gewogenen Filter mit absolutem Alkohol, dem etwas Äther zugefügt wurde, und Trocknen bei 100° in wägbares Chlorblei verwandeln.

Bleihyperoxyd ($Pb O_2$) erhält man durch Elektrolyse einer salpetersäurehaltigen Bleinitratlösung bei geringer Stromdichte ($N \cdot D_{100}$ höchstens 0,5 A) in der Wärme. Wendet man größere Stromdichten an und erwärmt nicht, so wird wasserhaltiges Bleihyperoxyd abgeschieden, das sein Wasser erst bei 200° vollständig verliert.[1])

Elektrolytische Abscheidung des Bleis.

Die Lösung, in welcher das Blei (Maximalmenge 1 g) als Nitrat enthalten sein muß, darf kein Arsen und keine Chlorverbindungen enthalten;[2]) dieselbe wird versetzt mit konzentrierter Salpetersäure (1,36 sp. G.), deren Menge sich jedoch nach der Temperatur und der anzuwendenden Stromdichte zu richten hat. Diese ist ihrerseits aber abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Platinschale: Bei sehr glatten Flächen kann man $N \cdot D_{100}$ = 0,05 Ampère, bei rauhgewordenen = 0,5 A, bei mattierten Schalen, deren Anwendung hier vorteilhaft ist, sogar bis 1,5 A nehmen.[3]) Der Salpetersäurezusatz beträgt dann

bei $N \cdot D_{100}$ =	0,05 A und	Erwärmen	2 Vol.-Proz.
,, ,, =	,, ,, ,,	gewöhnl. Temp.	10 ,,
,, ,, =	0,5 ,, ,,	Erwärmen	7 ,,
,, ,, =	,, ,, ,,	gewöhnl. Temp.	20 ,,
,, ,, =	1,5 ,, ,,	Erwärmen	20 ,,

Die Platinschale hat hier als positive Elektrode zu fungieren. Erwärmen und Rühren beschleunigen die Fällung in hohem Grade. Der Niederschlag besitzt im Allgemeinen schwarze Farbe, nur in geringen Mengen ist

1) Die Behauptung Kreichgauers (Z. anorg. **9.** 89), es werde mmer wasserfreies Hyperoxyd abgeschieden, ist unrichtig.

2) Angaben über andere Beimengungen: Vortmann, Ann. **351.** 283.

3) Bei Fällung über Nacht verwendet man 0,05 A.

er braun und irisierend. Er ist bei Anwendung geeigneter Schalen vollkommen dicht, manchmal sogar krystallinisch und kann n a c h Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Sollten hiebei dennoch kleine Anteile sich ablösen, so sind diese auf einem Filter zu sammeln, welches nach dem Trocknen auf dem Deckel eines Porzellantiegels verbrannt wird. Die Schale mit der Hauptmenge des Niederschlages muß, bedeckt mit einem Uhrglase, auf ca. 200° erhitzt werden (am einfachsten auf einer direkt mit Bunsenbrenner zu erhitzenden Asbestschale), wenn die Fällung bei hoher Stromdichte ohne Erwärmen erfolgte.

Mangel an freier Salpetersäure veranlaßt Ausscheidung von metallischem Blei. Bei niedriger Stromdichte, hohem Säuregehalte und Erwärmen scheidet sich der Niederschlag häufig fleckenweise ab.

Die Reinigung der gebrauchten Schalen bewerkstelligt man entweder durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Oxalsäure oder man füllt sie mit verdünnter Schwefelsäure, verbindet sie mit dem negativen Pol und hängt als positive Elektrode ein Bleiblech ein; Nach Reduktion mittelst 1 A. läßt sich das schwammige Blei in Salpetersäure lösen. [1])

Massanalytische Bestimmung.

Schwarz (Dingl. 169. 284.) titriert das Blei in neutraler Lösung durch Kaliumbichromat; als Indikator dient salpetersaures Silber (Tüpfelanalyse). — Diehl (Z. **19**. 356) wendet überschüssiges Kaliumbichromat an und bestimmt den Überschuß durch Thiosulfat.

Gräger (J. pr. 96. 330) fällt das Blei mit einer titrierten Lösung von Ferrocyankalium; als Indikator wird Eisenchlorid benützt (Tüpfelanalyse).

Haswell (Dingl. **241.** 393) titriert das Blei durch

1] E. L. M. — Z. **11.** 12. — May, Z. **14.** 347. — Classen, B. **27.** 163. 2075. — Neumann, Ztg. **20.** 381.

Permanganat bei Gegenwart von Zinkoxyd: das Blei wird als Hyperoxyd abgeschieden.[1])

Trennungen.

Blei und Silber. 1) Zur Analyse von Legierungen, auch von silberarmen, eignet sich besonders folgendes Verfahren: Man löst eine dem Silbergehalte angemessene Menge der Legierung in verdünnter chlorfreier Salpetersäure, fügt 10 ccm konzentrierte Salpetersäure als Überschuß hinzu, verdünnt stark mit Wasser, versetzt mit einem mäßigen Überschusse von Jodkalium und erhitzt im bedeckten Gefäße. Während das gebildete Jodsilber von Salpetersäure nicht angegriffen wird, löst sich das Jodblei auf und zersetzt sich unter Freiwerden von Jod, welches mit den Wasserdämpfen entweicht. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtriert man das Jodsilber ab und bringt es zur Wägung. Im Filtrate kann das Blei als Sulfat bestimmt werden.[2])

2) Die sehr verdünnte Lösung der salpetersauren Salze wird mit essigsaurem Natrium versetzt und zum Kochen erhitzt. Hierauf fügt man verdünnte Salzsäure in geringem Überschuß hinzu, kocht nochmals, filtriert heiß und wäscht das auf dem Filter gesammelte Chlorsilber mit kochendem Wasser aus. Das Filtrat versetzt man mit überschüssiger reiner Schwefelsäure und dampft ein, bis alle Essigsäure, Salpetersäure und Salzsäure verjagt sind, verdünnt dann mit Wasser und bestimmt das Blei als Sulfat.

3) Man fällt aus der salpetersauren Lösung das Silber durch Cyankalium als Cyansilber, sammelt dieses auf einem gewogenen Filter, trocknet den ausgewaschenen Niederschlag bei 100° und wägt ihn. Das Blei wird im Filtrate als Sulfat abgeschieden.

1) S. auch Balling, Z. **22.** 250 — Casamajor, Ann. ch. [5] **26.** 141. — Bollenbach, Z. **46.** 582.

2) Benedikt u. Gans, Ztg. **16.** 181. — Hampe, Ztg. **18.** 1900.

4) Die salpetersaure Lösung der beiden Metalle wird mit 4—5 ccm reinen Glycerins, überschüssigem Ammoniak und 10—15 ccm konzentrierter Kali- oder Natronlauge versetzt. Die so erhaltene klare Lösung wird 3—5 Minuten zum Kochen erhitzt; hiedurch wird sämtliches Silber als Metall abgeschieden, wobei jedoch durch fortwährendes Umrühren die Bildung eines Silberspiegels möglichst zu verhindern ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, zuerst mit kochendem Wasser, dann (behufs Auflösung des etwa ausgeschiedenen kohlensauren Bleis) mit warmer verdünnter Essigsäure und schließlich wieder mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Im Filtrate fällt man das Blei durch Schwefelsäure.[1])

5) Elektrolytische Trennung: Die Lösung, welche die Nitrate von Blei und Silber enthält, wird mit 15 Volumprozent Salpetersäure 1.36 spec. Gew. versetzt und in der Wärme mit $N \cdot D_{100} = 0{,}1$ Amp. elektrolysiert, wobei die Schale Anode ist. Das Silber bleibt unter diesen Umständen vollständig in Lösung, während sich alles Blei frei von Silber als Superoxyd ausscheidet. Nach beendigter Fällung wäscht man ohne Stromunterbrechung aus. Mit der dabei eintretenden Verdünnung der Säure wird etwas Silber an der Platinscheibe niedergeschlagen, dasselbe haftet aber vollständig fest. Die Waschwässer werden zur Trockne verdampft, das an der Platinscheibe befindliche Silber mit Cyankalium gelöst und die Fällung des Silbers in cyankalischer Lösung nach Seite 199b vorgenommen.[2])

Blei und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. 1) Man fällt zuerst das Blei aus der verdünnten, mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff; im Filtrate trennt und bestimmt

---

1) Donath, M. f. Ch. **1.** 789. — Das Glycerin wird zu Glycolsäure und Kohlensäure oxydiert: H. Kiliani, B. **16.** 2414 — S. auch Jannasch, B. **26.** 1496.

2) E. L. M.

man die Metalle der anderen Gruppe nach früheren Angaben.

2) Von Nickel, Zink, Aluminium und Chrom läßt sich das Blei durch Elektrolyse (S. 205) glatt trennen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen und Kobalt können jedoch kleine Anteile dieser beiden Metalle mit dem Bleihyperoxyd ausfallen.

Blei, Silber und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. Blei und Silber werden zusammen aus schwach salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und wie oben angegeben getrennt; bezüglich der Trennung der übrigen Metalle gelten die früheren Angaben.

Beispiele von Blei-Verbindungen:

Bleiglätte [Massicot] ($Pb O$), Mennige ($Pb_3 O_4$), Bleihyperoxyd ($Pb O_2$), Bleivitriol ($Pb SO_4$), Weißbleierz [Cerussit] ($Pb CO_3$), Bleiweiß [bas. Carbonat z. B. $(CO_3)_2 Pb (Pb OH)_2$], Bleiglanz ($Pb S$), Pyromorphit ($Pb_5 Cl (PO_4)_3$), Chromgelb ($Pb Cr O_4$), Chromrot [$(Pb OH)_2 Cr O_4$] usw.

Quecksilber, Hg.

(At. G. 200.)

Silberweißes Metall (sp. G. 13,55) (erstarrt bei $-38,8^0$, siedet bei 357^0).

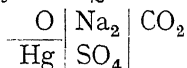
Die Verbindungen des Quecksilbers lassen sich ableiten einerseits von dem Quecksilberoxydul, $Hg_2 O$ (Mercuroverbindungen) andererseits von dem Quecksilberoxyd, $Hg O$ (Mercuriverbindungen). Sie sind alle bei höherer Temperatur flüchtig, teils ohne Zersezung wie z. B. das Quecksilberchlorid (Sublimat), teils mit Zersetzung wie z. B. das Quecksilberoxyd, das salpetersaure Quecksilber usw.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

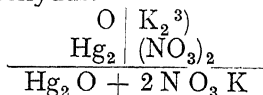
Erhitzt man irgend eine Quecksilberverbindung mit wasserfreier Soda in einem Glasröhrchen, sosch lägt sich

an dem oberen, kalt gebliebenen Teile des Röhrchens metallisches Quecksilber nieder.[1]) Die Reaktion beruht auf der leichten Zersetzbarkeit des zuerst entstehenden Quecksilberoxyds in Quecksilber und Sauerstoff, z. B.:

$$\begin{array}{c|c|c} O & Na_2 & CO_2 \\ \hline Hg & SO_4 & \end{array}$$

auf nassem Wege:

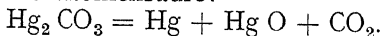
a) Reaktionen der Oxydulsalze:[2])

Alkalilaugen erzeugen einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul:

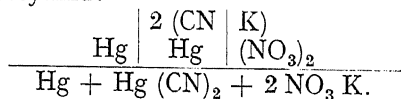
$$\begin{array}{c|c} O & K_2{}^{3)} \\ Hg_2 & (NO_3)_2 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Hg_2O + 2\,NO_3K} \end{array}$$

Dasselbe zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber.

Ammoniak: schwarzer Niederschlag (Gemenge von Metall und einer vom Quecksilberoxyd abzuleitenden Verbindung; s. die Formeln S. 59).

Kohlensaures Natrium: gelblicher, dann aber infolge von Zersetzung rasch grau werdender Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul, welches beim Kochen vollständig zerfällt in metallisches Quecksilber, Quecksilberoxyd und Kohlensäure:

$$Hg_2CO_3 = Hg + HgO + CO_2.$$

Kohlensaures Ammoniak: wie Ammoniak.

Cyankalium erzeugt sofort eine Trübung von metallischem Quecksilber unter Bildung von löslichem Quecksilbercyanid:

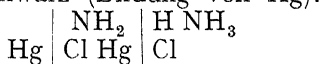
$$\begin{array}{c|c|c} & 2\,(CN & K) \\ Hg & Hg & (NO_3)_2 \\ \hline \multicolumn{3}{c}{Hg + Hg(CN)_2 + 2\,NO_3K.} \end{array}$$

1) Nachweis sehr kleiner Quecksilbermengen auf trockenem Wege: Teubner, Z. **19.** 198.

2) Versuchslösung: $Hg_2(NO_3)_2$.

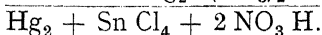
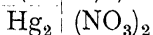
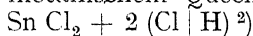
3) S. Anm. S. 184.

Salzsäure oder lösliche Chlormetalle fällen weißes, käsiges Quecksilberchlorür (Kalomel) ($Hg_2 Cl_2$) [1]) (Unterschied von O x y d salzen) unlöslich in Wasser und in kalten verdünnten Säuren; bei längerem Kochen mit Wasser wird der Niederschlag grau, indem er teilweise in Metall und lösliches Chlorid zerfällt. Durch Ammoniak wird er schwarz (Bildung von Hg).

$$\begin{array}{c|c|c} & NH_2 & H\,NH_3 \\ Hg & Cl\,Hg & Cl \end{array}$$

$$Hg + Cl\,Hg\,NH_2 + Cl\,NH_4.$$

Zinnchlorür: ($Sn\,Cl_2$), erzeugt einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber:

$$\begin{array}{c|c} Sn\,Cl_2 + 2\,(Cl & H)\ ^{2)} \\ Hg_2 & (NO_3)_2 \end{array}$$

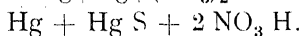
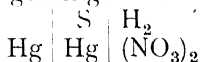
$$Hg_2 + Sn\,Cl_4 + 2\,NO_3\,H.$$

Jodkalium, in geringer Menge zugesetzt, fällt grünes, flockiges Quecksilberjodür, $Hg_2\,J_2$, das sich in überschüssigem Jodkalium unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von Kalium mercurijodid, $[Hg\,J_4]\,K_2$ löst; deshalb entsteht bei Zusatz von viel Jodkalium zu einer geringen Menge von Quecksilberoxydulsalz sofort ein grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber.

Schwefelsäure: in nicht zu verdünnten Lösungen weißer, krystallinischer Niederschlag von schwefelsaurem Quecksilberoxydul ($Hg_2\,SO_4$).

Neutrales chromsaures Kalium: roter Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul ($Cr\,O_4\,Hg_2$).

Schwefelwasserstoff: schwarzer Niederschlag von Quecksilbersulfid gemengt mit Metall:

$$\begin{array}{c|c|c} & S & H_2 \\ Hg & Hg & (NO_3)_2 \end{array}$$

$$Hg + Hg\,S + 2\,NO_3\,H.$$

1) Betr. Formel s. Ogg. Z. phys. **27.** 285. — Bodländer, Z. anorg. **31.** 476. — Beckmann, Z anorg. **55.** 178.

2) Die als Reagens benützte Zinnchlorürlösung enthält immer freie Salzsäure, welche zugesetzt wurde, um die Fällung von basischem Salz zu verhüten. (Vergl. S. 3.)

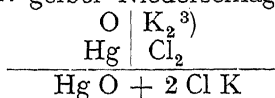
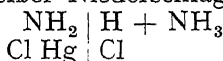
Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird der Niederschlag weiß: es entsteht $Hg_3 S_2 (NO_3)_2$[1]), während ein Teil des Quecksilbers als Nitrat in Lösung geht; in Königswasser löst sich der Niederschlag unter Bildung von Quecksilberchlorid.

b) Reaktionen der Oxydsalze:[2])

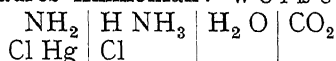
Alkalilaugen: gelber Niederschlag von Oxyd:

$$\begin{array}{r|l} O & K_2{}^{3)} \\ Hg & Cl_2 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{HgO + 2\,ClK} \end{array}$$

Ammoniak: weißer Niederschlag[4])

$$\begin{array}{r|l} NH_2 & H + NH_3 \\ Cl\,Hg & Cl \end{array}$$

Kohlensaures Natrium: rotbrauner Niederschlag von basisch kohlensaurem Quecksilberoxyd, $(CO_3)(Hg\,OHg)_2\,O$, welches beim Kochen unter Verlust von Kohlendioxyd in gelbes Quecksilberoxyd übergeht.

Kohlensaures Ammoniak: weißer Niederschlag:

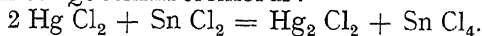
$$\begin{array}{r|l|l|l} NH_2 & H\,NH_3 & H_2O & CO_2 \\ Cl\,Hg & Cl & & \end{array}$$

Cyankalium erzeugt keinen Niederschlag: das Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, ist im Gegensatze zu den Cyaniden der übrigen schweren Metalle in Wasser löslich.

Jodkalium: zinnoberroter Niederschlag von Quecksilberjodid ($Hg\,J_2$), löslich im Überschuß als $[Hg\,J_4]\,K_2$.

Neutrales chromsaures Kalium: gelber Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxyd ($Cr\,O_4\,Hg$), welcher nach kurzer Zeit rot wird (basisches Salz?).

Zinnchlorür in geringer Menge zugesetzt, fällt weißes Quecksilberchlorür:

$$2\,Hg\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 = Hg_2\,Cl_2 + Sn\,Cl_4.$$

---

1) Wahrscheinlich $Hg \begin{matrix} -S-Hg(NO_3) \\ -S-Hg(NO_3) \end{matrix}$

2) Versuchslösung: $Hg\,Cl_2$ oder $Hg(NO_3)_2$.

3) S. Anm. S. 184.

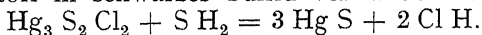
4) S. hiezu Strömholm, Z. anorg. 57. 72.

welches durch überschüssiges Zinnchlorür zu grauem Metall reduziert wird (s. S. 211) (Äußerst empfindliche Reaktion).

Kupfer. Bringt man auf ein blankes Kupferblech einen Tropfen einer Quecksilbersalzlösung, so wird metallisches Quecksilber ausgeschieden. welches beim Reiben als silberweißer Fleck erscheint. Dieser wird durch Joddämpfe rot gefärbt;[1]) beim Erhitzen verschwindet er.

Zink fällt ebenfalls metallisches Quecksilber.

Schwefelwasserstoff erzeugt in überschüssigem Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag $Hg(S\,Hg\,Cl)_2$, welcher durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in schwarzes Sulfid verwandelt wird:

$$Hg_3\,S_2\,Cl_2 + S\,H_2 = 3\,Hg\,S + 2\,Cl\,H.$$

Der Niederschlag ist löslich in Königswasser (Bildung von $Hg\,Cl_2$) und in viel Schwefelkalium (Bildung von löslichem $Hg\,(S\,K)_2$), sowie in Schwefelnatrium unlöslich dagegen in Schwefelammonium.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Quecksilbersulfid ($Hg\,S$), Quecksilberchlorür ($Hg_2\,Cl_2$), metallisches Quecksilber.[2])

Quecksilbersulfid ($Hg\,S$). a) Man sättigt die mit Salzsäure angesäuerte, verdünnte Lösung, welche das Quecksilber als Oxydsalz[3]) enthalten muß, mit Schwefelwasserstoff, filtriert, bringt den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 105° und wägt.

1) Jannasch, Z. anorg. **12.** 143.

2) Oxalat: Peters, Z. anorg. **24.** 402.

3) Oxydulverbindungen werden durch Erwärmen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium leicht in Quecksilberchlorid verwandelt. Das chlorsaure Kalium ist jedoch in möglichst geringem Überschusse anzuwenden; denn freies Chlor muß vor der Fällung des Quecksilbers vertrieben werden und bei längerem Erhitzen der Lösung, sogar schon beim Verdampfen kann Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen weggehen.

Enthält die Lösung Salpetersäure oder Eisenoxydsalz, so scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff auch Schwefel aus. In diesem Falle löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Königswasser und bestimmt in dieser Lösung das Quecksilber als Chlorür.

b) Die Lösung, welche das Quecksilber ebenfalls als Oxydsalz enthalten muß, wird durch kohlensaures Natrium annähernd neutralisiert, mit frisch bereitetem, starkem Schwefelammonium in geringem Überschusse und dann unter Umschwenken mit reiner Natronlauge versetzt, bis die dunkle Flüssigkeit sich aufzuhellen beginnt. Hierauf erhitzt man zum Kochen und gibt weiter Natronlauge hinzu bis zur völligen Auflösung des Quecksilbersulfids. Aus dieser Lösung fällt man das Sulfid durch eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak in der Siedhitze wieder aus, indem man kocht, bis das frei werdende Ammoniak nahezu vollständig verjagt ist. Den Niederschlag, welcher dichter ist als der durch Schwefelwasserstoff erhältliche, kocht man, falls eine Beimengung von Schwefel zu befürchten ist, noch mit etwas schwefligsaurem Natrium, wäscht ihn durch Dekantieren mit kochendem Wasser und sammelt ihn schließlich wie oben auf einem gewogenen Filter.[1])

Quecksilberchlorür ($Hg_2 Cl_2$). Ist das Quecksilber als Oxydulsalz vorhanden, so fällt man dasselbe aus der verdünnten, kalten Lösung durch Chlornatrium vollständig aus, bringt den Niederschlag nach dem Absitzen auf ein gewogenes Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 105° und wägt.[2])

Quecksilberoxydsalze kann man bei Gegenwart von Salzsäure durch phosphorige Säure (s. diese!) in Chlorür überführen. Man setzt zu der Lösung Salzsäure und phosphorige Säure,[3]) läßt 12 Stunden in der Kälte

1) Volhard, Ann. **255.** 255.

2) Dieses Verfahren wird benützt, um Quecksilberoxydulsalze neben Oxydsalzen zu bestimmen.

3) Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd: Vanino u. Treubert B. **30.** 2808. — Anwendung von H_2O_2 und Ammoniumtartrat: Kolb u. Feldhofen, Z. ang. **20.** 1977.

stehen und behandelt das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wie oben.

Metallisches Quecksilber[1]) erhält man durch elektrolytische Fällung.

Das Quecksilber kann als Nitrat, Sulfat oder Chlorid (sogar in Form unlöslicher Verbindungen) in einer Maximalmenge von 2 g vorhanden sein, nur größere Mengen von Salzsäure oder anderen Chloriden wirken schädlich. Zur Flüssigkeit setzt man Salpetersäure (1,36 sp. G.) und zwar bei Abwesenheit fremder Metalle 1—2, bei Gegenwart solcher 5 Volumenprozent. Die Elektrolyse wird ohne Rühren und ohne Erwärmen mit $N \cdot D_{100} = 1{,}0$ A durchgeführt, wenn nur Quecksilber vorliegt; bei Anwesenheit anderer Metalle beträgt $N \cdot D_{100}$ nur 0,5 A.; Dauer der Analyse ca. 2 Stunden. Das Quecksilber scheidet sich entweder in Form eines blanken, die Platinfläche gleichmäßig bedeckenden Spiegels oder in Form kleiner Kügelchen ab; dasselbe wird ohne Stromunterbrechung gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.[2])

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung von Quecksilberoxydul durch Kochsalzlösung:[3])

a) Prinzip. Quecksilber wird aus Oxydulsalzlösungen durch Chlornatrium vollständig als Chlorür ausgefällt. Da jedoch das Ende der Fällung nicht scharf erkannt werden kann, wendet man einen Überschuß

1) Ältere Methode: Erdmann u. Marchand, J. pr. **31.** 385. Reduktion durch Glycose: Hager, Z. **17.** 380.

2) E. L. M. — Clarke, Z. **18.** 103. — S. auch Classen und Ludwig, **19.** 323. — Bindschedler, Z. El. 8. 329.

3) Mohr, Titriermethoden. — Bestimmung von Oxydsalzen: Liebig, Ann. **85.** 307. — S. außerdem Hempel, Ann. **110.** 176. — Volhard, Ann. **190.** 57. — Balling, Z. **22.** 250. — Carnot, C. r. **109.** 177. — Denigés, Bull. (3) **15, 16.** 862, — Cohn, B. **34.** 3502. — Rupp, B. **39.** 3702. **40.** 3276. — Kolb u. Feldhofen, Z. ang. **20.** 1977.

von Kochsalz an und bestimmt diesen Überschuß durch Silberlösung.

b) Maßflüssigkeiten. $^1/_{10}$-Normalkochsalzlösung (5,85 g Chlornatrium im Liter); 1 ccm entspricht 0,02 g Quecksilber (in Oxydulsalzen). Urprüfung derselben wie bei der Bestimmung des Silbers (S. 199).

$^1/_{10}$ Normal-Silberlösung (in 1 Liter 16,994 g Silbernitrat). Sie wird auf die Kochsalzlösung in derselben Weise eingestellt, in der sie bei Ausführung der Quecksilberbestimmung benützt wird.

c) Indikator. Einfach-chromsaures Kalium, welches mit überschüssigem Silbernitrat rotes chromsaures Silber liefert.

d) Ausführung. Man läßt zu der kalten Quecksilberoxydulsalzlösung aus einer Bürette überschüssige $^1/_{10}$ Normalkochsalzlösung fließen, filtriert, wäscht den Niederschlag aus, gibt zum Filtrate einige Tropfen chromsaures Kalium und kohlensaures Natrium, bis die Lösung rein hellgelb erscheint, und läßt dann Silberlösung zufließen, bis die Flüssigkeit bleibend rot wird. Aus der verbrauchten Silberlösung wird das entsprechende Volumen Kochsalzlösung berechnet und dieses von dem ursprünglich zugesetzten Volumen subtrahiert; die Differenz wurde für das Quecksilber verbraucht.

Trennungen.

Quecksilber und Blei.[1]) 1) Man versetzt die (nötigenfalls zu neutralisierende) Lösung, welche das Quecksilber als Oxydsalz enthalten muß, mit überschüssigem Cyankalium und erhitzt. Der das Blei als Cyanür enthaltende Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst; in der Lösung bestimmt man das Blei. Das Quecksilber wird aus der cyankalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

---

1) S. auch Jannasch, B. **31.** 2378.

2) Die Lösung, welche das Quecksilber als Oxydsalz und außerdem Salzsäure enthalten muß, wird mit Schwefelsäure und soviel Alkohol versetzt, daß letzterer $^1/_6$ vom Volumen der Flüssigkeit ausmacht. Der Niederschlag wird mit verdünntem Alkohol, dem anfangs etwas Schwefelsäure zugesetzt wird, ausgewaschen. Im Filtrate fällt man das Quecksilber nach Zusatz von Salzsäure durch phosphorige Säure.

Quecksilber und Silber. 1) Die alles Quecksilber als Oxydsalz enthaltende Lösung wird mit Cyankalium versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder völlig gelöst hat. Nun fügt man überschüssige Salpetersäure hinzu und behandelt das ausgeschiedene Cyansilber nach S. 198. Im Filtrate fällt man das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff.

2) Ist alles Quecksilber als Oxydsalz vorhanden, so kann man auch das Silber durch Salzsäure ausfällen und im Filtrate das Quecksilber in bekannter Weise bestimmen.

Quecksilber, Blei und Silber. Man fällt das Silber aus salpetersaurer Lösung durch Cyankalium und trennt Quecksilber und Blei nach einer der obigen Methoden.

Quecksilber und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. 1) Ist das Quecksilber als Oxydulsalz vorhanden, so kann man es durch Chlornatrium in der Kälte vollständig ausfällen, wenn nicht Natrium bestimmt werden soll. — Bei Gegenwart von Oxydsalz oder von Natrium fällt man Quecksilber in schwach salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff.

2) Von Mangan kann das Quecksilber nach S. 215 elektrolytisch abgeschieden werden.

Quecksilber, Blei, Silber und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. Quecksilber, Blei und Silber werden aus schwach salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. War alles Quecksilber als Oxydsalz vorhanden, so kann man dasselbe durch Erwärmen des sorgfältig ausgewaschenen Niederschlages mit reiner (chlorfreier) Salpetersäure direkt von

Blei[1]) und Silber trennen. Im entgegengesetzten Falle geht bei der Behandlung des Niederschlages mit Salpetersäure neben Blei und Silber auch etwas Quecksilber in Lösung (s. S. 212). Deshalb verwandelt man vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs etwa vorhandenes Quecksilberoxydulsalz durch Eindampfen der Lösung mit Salpetersäure in Oxydsalz.

Beispiele von Quecksilber-Verbindungen.

Quecksilberoxyd ($Hg\,O$), Kalomel ($Hg_2\,Cl_2$), Mercuronitrat ($Hg_2\,(NO_3)_2$), Quecksilberchlorid [Sublimat] ($Hg\,Cl_2$), Mercurinitrat $Hg\,(NO_3)_2$, Zinnober ($Hg\,S$) usw.

Wismut. Bi.

(At. G. 208.)

Rötlichweißes Metall (sp. G. 9,8) (Schmp. 269°).

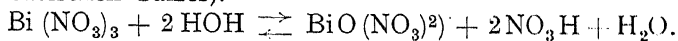
Reaktionen

auf trockenem Wege:

Auf der Kohle mit Soda erhitzt geben die Wismutverbindungen ein rötlichweißes, sprödes Metallkorn und einen in der Hitze orangefarbigen, in der Kälte zitronengelben, flüchtigen Beschlag.

auf nassem Wege (Versuchslösung: Nitrat):

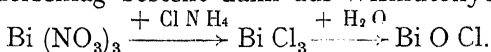
Gießt man eine möglichst neutralisierte Lösung von salpetersaurem Wismut in viel Wasser, so entsteht ein weißer Niederschlag (Anhydrid eines basischen Salzes).

$$Bi\,(NO_3)_3 + 2\,HOH \rightleftarrows BiO\,(NO_3)^{2)} + 2\,NO_3H + H_2O.$$

Weit empfindlicher wird die Reaktion, wenn man

1) Beim Erwärmen von Schwefelmetallen mit Salpetersäure scheidet sich Schwefel ab; dieser wird meist teilweise zu Schwefelsäure oxydiert und infolgedessen kann oben etwas Bleisulfat dem Quecksilbersulfid beigemengt sein.

2) In vielen Wismutsalzen kann man das einwertige Radikal — Bi = O (Bismutyl) annehmen; vergl. Uran und Antimon.

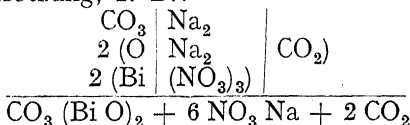
dem Wasser vorher Chlorammonium beigemischt hat; der Niederschlag besteht dann aus Wismutoxychlorid:

$$Bi\,(NO_3)_3 \xrightarrow{+\,Cl\,N\,H_4} Bi\,Cl_3 \xrightarrow{+\,H_2O} Bi\,O\,Cl.$$

Alkalilaugen: weißer, amorpher Niederschlag von Wismutoxydhydrat ($Bi\,(OH)_3$), unlöslich im Überschusse.

Ammoniak: ebenso.

Kohlensaures Natrium: weißer, amorpher Niederschlag von basisch kohlensaurem Salz mit wechselnder Zusammensetzung, z. B.:

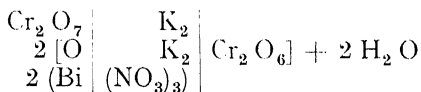
$$\begin{array}{r|l|l} CO_3 & Na_2 & \\ 2\,(O & Na_2 & CO_2) \\ 2\,(Bi & (NO_3)_3) & \\ \hline \end{array}$$

$$CO_3\,(Bi\,O)_2 + 6\,NO_3\,Na + 2\,CO_2$$

Der Niederschlag ist unlöslich in überschüssigem kohlensaurem Natrium und in Cyankalium (Unterschied von Silber).

Kohlensaures Ammoniak: ebenso.

Phosphorsaures Natrium: weißer, pulveriger Niederschlag von phosphorsaurem Wismut ($PO_4\,Bi$), fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Salzsäure.

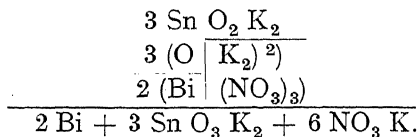
Kaliumbichromat: Gießt man eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Wismut in überschüssiges Bichromat, so entsteht ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag von basischem Wismutbichromat:

$$\begin{array}{r|r|l} Cr_2\,O_7 & K_2 & \\ 2\,[O & K_2 & Cr_2\,O_6] + 2\,H_2\,O \\ 2\,(Bi & (NO_3)_3) & \\ \hline \end{array}$$

$$Cr_2\,O_7\,(Bi\,O)_2 + 6\,NO_3\,K + 2\,Cr_2\,O_7\,H_2$$

fast unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

Schwefelwasserstoff: dunkelbrauner Niederschlag von Schwefelwismut ($Bi_2\,S_3$), löslich in warmer Salpetersäure und in kochender, konzentrierter Salzsäure.

Zinnoxydulkali: Gibt man zu einer Lösung von Zinnoxydulkali (erhalten durch Vermischen von Zinnchlorür mit überschüssiger Kalilauge) eine Wismutsalzlösung, so scheidet sich schwarzes Wismutmetall[1]) aus:

$$\begin{array}{r} 3\,Sn\,O_2\,K_2 \\ 3\,(O\,|\,K_2)^{2)} \\ 2\,(Bi\,|\,(NO_3)_3) \\ \hline 2\,Bi + 3\,Sn\,O_3\,K_2 + 6\,NO_3\,K. \end{array}$$

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Wismutoxyd ($Bi_2\,O_3$), Schwefelwismut ($Bi_2\,S_3$), chromsaures Wismut [$(Bi\,O)_2\,Cr_2\,O_7$], metallisches Wismut.[3])

Wismutoxyd ($Bi_2\,O_3$) erhält man durch Glühen

1) von salpetersaurem Wismut,
2) von kohlensaurem Wismut.

ad 2) Abscheidung des Wismuts als kohlensaures Wismut:

Die verdünnte Lösung des Nitrats (frei von SO_4 und Cl!) wird mit kohlensaurem Ammoniak in geringem Überschusse versetzt, gekocht, filtriert, der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen; das Filter wird für sich allein in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt, der Rückstand mit Salpetersäure erwärmt, getrocknet, geglüht und gewogen.

Schwefelwismut ($Bi_2 \cdot S_3$). Man sättigt die schwachsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, befreit ihn von eventuell

---

1) Vanino u. Treubert, B **32.** 1072.
2) S. die Anm. S. 184.
3) Arsensaures Wismut: Salkowski, J. pr. **104.** 170, — Phosphat: Moser, Z. **45.** 19. — Staehler u. Scharfenberg. B. **38.** 3862.

beigemengtem Schwefel nach S. 198, trocknet bei 100° (nicht zu lange)[1]) und wägt.

Statt den Niederschlag direkt zu wägen, kann man ihn auch durch Schmelzen mit Cyankalium in Metall verwandeln oder denselben in Salpetersäure lösen und dann das Wismut als Oxyd bestimmen.

Chromsaures Wismut [$(Bi\,O)_2\,Cr_2\,O_7$]. Man trägt die möglichst neutrale Wismutsalzlösung in eine warme Lösung von überschüssigem Kaliumbichromat ein, kocht kurze Zeit, wäscht den Niederschlag erst durch Dekantieren, dann auf einem bei 120° getrockneten und gewogenen Filter mit kochendem Wasser aus, trocknet bei 120° und wägt.

Metallisches Wismut erhält man

1) durch Schmelzen von Wismutoxychlorid oder Schwefelwismut mit Cyankalium,
2) durch Reduktion mittelst unterphosphoriger Säure.[2])

ad 1) Abscheidung des Wismuts als Oxychlorid und Reduktion des letzteren durch Cyankalium:

Eine Lösung von Chlorwismut versetzt man direkt, eine solche von salpetersaurem Wismut nach Zusatz von Chlorammonium, mit viel Wasser, bis auf weiteren Zusatz keine Trübung mehr entsteht. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser aus, dem sehr wenig Salzsäure zugesetzt wurde, bringt ihn dann nach dem Trocknen in einen gewogenen Porzellantiegel und schmilzt mit der fünffachen Menge Cyankalium. Nach dem Erkalten setzt man Wasser hinzu, wäscht das zurückbleibende Metallkorn durch Dekantieren zuerst mit Wasser, dann mit

1) Bei anhaltendem Erhitzen auf 100° nimmt das Schwefelwismut Sauerstoff auf.

2) S. auch Vanino u. Treubert, B. **31.** 1303. — Betreffs Elektrolyse s. Classen u. v Reis, B. **14.** 1626. — Thomas u. Smith, Z. **23.** 412. — Wieland, B. **17.** 1612. — Vortmann, B. **24.** 2759. — Neumann, Elektrolyse S. 158. — Wimmenauer, Z. anorg. **27.** 1. — Brunck, B. **35.** 1871.

Alkohol, schließlich mit Äther, trocknet es über Schwefelsäure und wägt.

Die Überführung des Schwefelwismuts in Metall erfordert ein länger andauerndes Schmelzen mit Cyankalium.

ad 2) Fällung durch unterphosphorige Säure.[1])

Die mäßig saure, aber ziemlich konzentrierte Lösung des Wismutsalzes wird mit unterphosphoriger Säure im Überschusse versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig klar geworden ist und ein weiterer Zusatz des kochend heißen Fällungsmittels keine Färbung mehr hervorruft. Das abgeschiedene, rötlich-graue, schwammige Metall wird auf einem gewogenen Filter oder in einem Gooch-Tiegel gesammelt, mit siedendem Wasser, dann mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und möglichst rasch im Vacuum getrocknet; es ist auch nach dem Trocknen sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft.

Massanalytische Bestimmung.

Buisson und Ferray (M. scient. (3) 3. 900) fällen das Wismuth in essigsaurer Lösung durch eine titrierte Lösung von Jodsäure als jodsaures Wismut und ermitteln im Filtrate den Überschuß der Jodsäure auf jodometrischem Wege.

Kuhara (News 41. 153, Z. 20. 559) fällt das Wismuth durch eine abgemessene Menge von arsensaurem Natrium und bestimmt den Überschuß des letzteren im Filtrate durch Titration mit Uranlösung.

Kritische Studien: Moser, Z. 46. 223.

Trennungen.

Wismut und Quecksilber.[2]) 1) Man fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindungen und erwärmt den sorgfältig ausgewaschenen

---

1) Muthmann u. Mawrow, Z., anorg. **13.** 209.

2) Das Quecksilber muß als Oxydsalz vorhanden sein.

Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure. Das in Lösung gegangene Wismut fällt man durch kohlensaures Ammoniak, das ungelöst gebliebene Schwefelquecksilber löst man in Königswasser und fällt das Quecksilber durch phosphorige Säure als Chlorür.

2) Das Wismut wird als Wismutoxychlorid abgeschieden (s. S. 221) und als Metall gewogen, im Filtrate bestimmt man das Quecksilber.[1])

Wismut und Blei. Man verdampft die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbade bis zum Syrup, verrührt diesen mit Wasser, verdampft wieder und wiederholt diese Behandlung so lange, bis der Geruch nach Salpetersäure völlig verschwunden ist und bei erneutem Zusatze von Wasser keine milchige Trübung mehr auftritt: dann ist sämtliches Wismut in unlösliches $Bi O (NO_3)$ verwandelt. Nun wird mit einer kalten Lösung von 1 g Ammonnitrat in 500 g Wasser verdünnt und nach mehrstündigem Stehenlassen filtriert. Der (mit Ammonnitrat obiger Verdünnung) gewaschene Niederschlag wird durch Glühen in $Bi_2 O_3$ verwandelt; im Filtrate fällt man das Blei als Sulfat.[2])

Wismut und Silber.[3]) 1) Aus der erwärmten Lösung fällt man durch viel Salzsäure das Silber, im Filtrate wird das Wismut durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

2) Man setzt zu der verdünnten Lösung zuerst kohlensaures Natrium in geringem Überschusse, dann Cyankalium und erwärmt einige Zeit. Das ungelöst bleibende basisch kohlensaure Wismut wird nach dem Auswaschen und Trocknen durch Schmelzen mit Cyankalium (s. S. 221) in metallisches Wismut verwandelt;

1) S. auch Vanino u. Treubert, B. **31.** 129. — Jannasch, ibid 2378. — Staehler u. Scharfenberg, B. **38.** 3862.

2) Trennung der beiden Metalle durch Erhitzen der Sulfide im Bromdampfstrome: Jannasch u. Etz, B. **25.** 124. — Prüfung verschiedener Methoden: Steen, Z. ang. **1895.** 530.

3) S. auch Staehler u. Scharfenberg l. c.

aus dem Filtrate wird durch Übersättigung mit Salpetersäure das Silber als Cyansilber gefällt.

Wismut, Quecksilber, Blei und Silber. Aus der schwach salpetersauren Lösung, in welcher das Quecksilber als Oxydsalz vorhanden sein muß, fällt man sämtliche Metalle durch Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen des ausgewaschenen Niederschlages mit Salpetersäure werden Wismut, Blei (s. auch S. 218 Anm.) und Silber aufgelöst. Die Lösung versetzt man mit überschüssigem kohlensaurem Natrium und Cyankalium und erwärmt: Wismut und Blei bleiben als Carbonate ungelöst und werden nach dem Auswaschen nach einer der oben angegebenen Methoden getrennt; das Silber wird aus der cyankalischen Lösung durch Salpetersäure als Cyansilber ausgeschieden.

Wismut und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. Wismut wird aus mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Wismut, Quecksilber, Blei, Silber und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. Man fällt die genannten Metalle der vierten Gruppe in mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und trennt sie nach der oben beschriebenen Methode.

Beispiele von Wismutverbindungen.

Wismutoxyd, Wismutocker (Bi_2O_3), Wismutchlorid ($BiCl_3$), Wismuthoxychlorid ($BiOCl$), Wismutnitrat ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), basisches Wismutnitrat [Magisterium Bismuthi] ($BiONO_3 . H_2O$), Wismutglanz (Bi_2S_3), Kupferwismuthglanz ($Cu_2Bi_2S_4$). Legierungen: Rose's Metall (2 T. Wismut, 1 T. Blei, 1 T. Zinn), Wood's Metall (Wismut, Blei, Zinn und Cadmium) usw.

Kupfer. Cu.

(At. G. 63,6.)

Rotes Metall (sp. G. 8,9) (Schmp. 1054°).[1])

1) Violle, C. r. 89. 702.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Auf Kohle mit Soda erhitzt liefern die Kupferverbindungen ein rotes, duktiles Metallkorn.

Kupferverbindungen färben in der Oxydationsflamme die Boraxperle blaugrün, die Phosphorsalzperle blau.

auf nassem Wege (Versuchslösung $Cu(NO_3)_2$ oder $CuSO_4$

Die Verbindungen des Kupfers sind abzuleiten teils vom Oxydul (Cu_2O), teils vom Oxyd (CuO). Die (unbeständigen) Oxydul-(Cupro-) Salze liefern farblose Lösungen; bei den Oxydsalzen (Cupri-Salzen) sind dagegen die Lösungen (wenn genügend verdünnt) durchweg blau gefärbt: folglich muß das Kation $Cu^{\cdot\cdot}$ blau sein.

Alkalilaugen: in der Kälte blauer, flockiger Niederschlag von Kupferoxydhydrat ($Cu(OH)_2$). Beim Kochen verwandelt sich der Niederschlag unter Verlust von Wasser in schwarzes Kupferoxyd. Enthält die Kupferlösung gewisse organische Substanzen wie Weinsäure, Zucker, Glycerin usw.[1] [oder auch nur Filterbestandteile], so wird das Kupfer auf Zusatz von Alkalilaugen entweder gar nicht oder nur unvollständig gefällt, unter Auftreten einer tiefblauen Färbung.[2] (Vergl. S. 99 unter „Ammoniak".)

Ammoniak: Wenig Ammoniak erzeugt einen blauen Niederschlag von basischem Salz, welcher sich

1) S. hiezu Roszkowski, Z. anorg. **14.** 1.

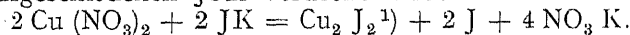
2) Man benützt dieses Verhalten zur Herstellung einer alkalischen Kupferlösung (Fehling'sche Lösung), indem man Kupfervitriollösung zuerst mit Weinsäure oder weinsaurem Kalinatron (Seignettesalz) und dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Eine solche alkalische Kupferlösung, welche vielleicht $[C_4H_2O_6Cu]KNa$ enthält, dient z. B. als Reagens auf Traubenzucker und verwandte Substanzen, durch welche aus jener Lösung beim Erwärmen rotes Kupferoxydul Cu_2O ausgeschieden wird.

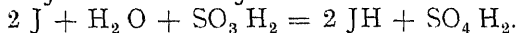
in überschüssigem Ammoniak mit intensiv blauer Farbe löst; in dieser Lösung ist dann eine Komplexverbindung enthalten, z. B. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ (sehr empfindliche Reaktion).

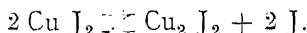
Kohlensaures Natrium: blauer, flockiger Niederschlag von basisch kohlensaurem Kupfer, z. B. $CO_3(Cu\,OH)_2$, löslich in Cyankalium.

Kohlensaures Ammoniak: ebenfalls Fällung von basisch kohlensaurem Kupfer, löslich im Überschusse.

Jodkalium fällt aus Kupferoxydsalzen Kupferjodür, dessen weiße Farbe jedoch durch die des gleichzeitig ausgeschiedenen Jods verdeckt wird:

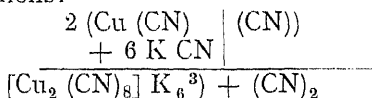
$$2\,Cu(NO_3)_2 + 2\,JK = Cu_2J_2\text{[1]} + 2\,J + 4\,NO_3K.$$

Die weiße Farbe des Kupferjodürs wird erkennbar, wenn man zu der Flüssigkeit schweflige Säure setzt, da dann das Jod in farblose Jodwasserstoffsäure übergeht:

$$2\,J + H_2O + SO_3H_2 = 2\,JH + SO_4H_2.$$

Dieser Zusatz begünstigt übrigens die Reaktion selbst: Nebenbei entsteht nämlich das Jodid $Cu\,J_2$, dessen Zerfall befördert wird durch stärkere Konzentration:

$$2\,Cu\,J_2 \rightleftarrows Cu_2J_2 + 2\,J.$$

Die Wegnahme des frei gewordenen Jodids veranlaßt Störung des Gleichgewichts und dadurch weitergehende Bildung von Cu_2J_2.[2]

Cyankalium: grüngelber Niederschlag von Kupfercyanid, $Cu(CN)_2$, leicht löslich im Überschusse; diese Lösung ist farblos und enthält das Kupfer als Oxydulverbindung (vergl. S. 225) und als Bestandteil des Anions:

$$\frac{2\,(Cu\,(CN) \mid (CN)) \quad + 6\,K\,CN}{[Cu_2(CN)_8]K_6\text{[3]} + (CN)_2}$$

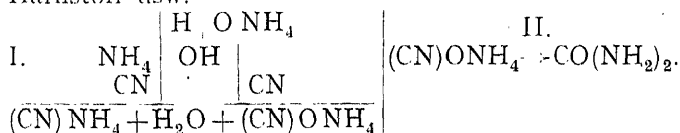
---

1) Betr. Formel vergl. Beckmann, Z. anorg. **55**. 179.
2) Moser, Z. **43**. 600.
3) Treadwell, Z. anorg. **38**. 98.

Aus solchen Lösungen wird das Kupfer, wenn Cyankalium in genügendem *Überschusse* zugesetzt wurde, durch Schwefelwasserstoff *nicht* gefällt. Setzt man zu der cyankalischen Lösung verdünnte Salpetersäure, so fällt Kupfercyanür aus, das sich aber bei gelindem Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure wieder löst.

Ammoniakalische Lösungen werden ebenfalls durch überschüssiges Cyankalium entfärbt unter Bildung der gleichen Kupferverbindung; das Cyan wird jedoch in diesem Falle durch das Ammoniak umgewandelt zu Cyanammonium, cyansaurem Ammoniak, Harnstoff usw.

I. NH_4 | H | ONH_4
CN | OH | CN

$$(CN)NH_4 + H_2O + (CN)ONH_4$$

II. $$(CN)ONH_4 \rightarrow CO(NH_2)_2.$$

Schwefelcyankalium erzeugt in Kupferoxydsalzlösungen, welche (behufs Reduktion) mit schwefliger Säure versetzt wurden, einen weißen Niederschlag von Kupferrhodanür $Cu_2(SCN)_2$, fast unlöslich in Wasser, in verdünnter Salzsäure und in Schwefelsäure. Kupferrhodanid ($Cu(SCN)_2$) ist dunkel gefärbt.

Ferrocyankalium: braunroter Niederschlag, auch in *saurer* Lösung (*äußerst empfindliche Reaktion*). Gießt man die Kupferlösung in überschüssige Blutlaugensalzlösung, so entsteht $Fe(CN)_6 CuK_2 \cdot 2H_2O$; gießt man dagegen Ferrocyankalium in überschüssige Kupferlösung, so bildet sich $Fe(CN)_6 Cu_2 \cdot 7H_2O$.

Phosphorsaures Natrium: bläulichgrüner, flockiger Niederschlag ($(PO_4)_2Cu_3$), löslich in Ammoniak.

Schwefelwasserstoff: schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid (CuS), löslich in Salpetersäure und in *viel* Cyankalium, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure (etwas löslich in Schwefelammonium, besonders wenn dieses schon andere Metalle gelöst enthält). Im

feuchten Zustande der Luft ausgesetzt nimmt der Niederschlag Sauerstoff auf und geht über in Kupfersulfat (wahrscheinlich auch Sulfit und Dithionat). Durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome wird er in Kupfersulfür ($Cu_2 S$) verwandelt.

Eisen scheidet aus den Lösungen der Kupfersalze Metall ab, welches sich als roter Überzug an dem Eisen festsetzt.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Kupferoxyd ($Cu O$), Kupfersulfür ($Cu_2 S$), Kupferrhodanür, ($Cu_2 (S CN)_2$), metallisches Kupfer.

Kupferoxyd ($Cu O$). Man erhitzt die Kupfersalzlösung[1]) in einer Porzellanschale zum Kochen, gibt Alkalilauge in geringem Überschusse hinzu, kocht dann, bis der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, dekantiert die Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den Niederschlag in der Schale wiederholt mit Wasser, wäscht ihn schließlich noch auf dem Filter mit kochendem Wasser recht sorgfältig aus, trocknet, glüht und wägt.

Salpetersaures oder kohlensaures Kupfer, sowie Kupfersalze mit organischen Säuren kann man direkt durch Glühen in Kupferoxyd verwandeln.

Kupfersulfür ($Cu_2 S$) erhält man durch Glühen von Kupfersulfid[2]) mit Schwefel im Wasserstoffstrome.

Abscheidung des Kupfers als Schwefelkupfer:

Man erhitzt die Lösung, welche frei sein muß von Chlor und Salpetersäure, aber etwa 5 Proz. Schwefelsäure (oder Salzsäure) enthalten soll, zum Kochen und sättigt sie mit Schwefelwasserstoffgas, während man von Zeit zu Zeit durch Umschütteln das Zusammen-

1) Diese Methode ist nicht direkt anwendbar bei Gegenwart von organischen Substanzen oder Ammonsalzen.

2) Fällung mittelst Natriumhydrosulfit: Brunck, Ann. **327.** **242.**

ballen des Niederschlages befördert. Sobald nach dem Absitzen des letzteren die überstehende Lösung völlig farblos erscheint, filtriert man ab und wäscht den Niederschlag mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser aus, dem wenig Essigsäure zugesetzt[1]) wurde. Den Trichter bedeckt man mit einer Glasplatte und sorgt dafür, daß sich über dem Niederschlage immer schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit befindet. Das trübe Durchlaufen, welches gerade beim Schwefelkupfer leicht vorkommt, rührt daher, daß das Schwefelkupfer durch den Sauerstoff der Luft in lösliche Kupfersalze verwandelt wird, welche beim Zusammentreffen mit neu hinzugefügtem Schwefelwasserstoffwasser wieder Schwefelkupfer liefern, aber in äußerst fein verteilter Form; es kann jedoch bei allzulangem Auswaschen auch dadurch bedingt werden, daß das Schwefelkupfer in salzfreiem Wasser leicht kolloidale Form annimmt. Den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag erhitzt man in einem Rose'schen Tiegel (s. S. 122) mit reinem Schwefel im Wasserstoffstrome zu gelinder Rotglut und wägt dann.[2])

Kupferrhodanür ($Cu_2(SCN)_2$). Die Lösung, welche weder Chlor noch freie Salpetersäure, überhaupt nur wenig freie Säure enthalten soll, wird zuerst mit überschüssiger schwefliger Säure, dann unter Umrühren mit Rhodanammonium in geringem Überschusse versetzt. Nach völligem Absitzen des Niederschlages filtriert man durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter (oder noch besser Gooch-Tiegel), wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet den Niederschlag bei 110° bis zu konstantem Gewichte und wägt.

1) Henz, Z. anorg. **37**. **17**.

2) Man überzeuge sich vorher, ob der Schwefel, den man hiezu verwenden will, ohne Rückstand verbrennt. — S. hiezu Oettel, Z. **27**. 15. — Wegscheider, Wiener Akad.-Ber. **102**. II. b. 313. — Direkte Überführung von Schwefelkupfer in Oxyd: **Holthof**, Z. **28**. 680.

Man kann indes auch das Kupferrhodanür durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome in wägbares Kupfersulfür verwandeln.[1])

Metallisches Kupfer erhält man

1) durch Fällung mit unterphosphoriger Säure,
2) durch Elektrolyse.

ad 1) Fällung des Kupfers durch unterphosphorige Säure:[2])

Die Lösung, welche das Kupfer am besten als Sulfat enthält, jedenfalls aber frei sein muß von Chloriden, wird soweit verdünnt, daß auf je 0,1 g Kupfer 100 bis 200 ccm Wasser treffen. Man setzt die nötige Menge von unterphosphoriger Säure zu und erhitzt, bis der zunächst ausfallende (gelbrote) Kupferwasserstoff völlig in dunkelgefärbtes Metall umgewandelt ist, oder bis kein Wasserstoff mehr entweicht. Der krystallinische Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

ad 2) Elektrolytische Fällung des Kupfers:

a) Aus salpetersaurer Lösung: Die Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupfer, welche bis zu 1 g Metall, aber keine nennenswerten Mengen von Chloriden, keine Weinsäure oder Citronensäure, ferner kein Wismut, Arsen oder Antimon enthalten darf, wird mit 2—3 Volumenprozent konzentrierter Salpetersäure (1,36 sp. G.) versetzt und bei Abwesenheit anderer Metalle mit $N \cdot D_{100} = 1$ A., bei Gegenwart solcher mit 0,5 A. elektrolysiert, am besten unter gleichzeitigem Erwärmen und Umrühren. Der rote, festhaftende Niederschlag wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen und rasch bei 100° getrocknet.

---

1) S. hierüber Busse, Z. **17.** 56.
2) Mawrow u. Muthmann, Z. anorg. **11.** 268.

Zu lange Einwirkung des Stromes kann bei Gegenwart von Schwefelsäure die Bildung von Schwefelkupfer veranlassen.[1])

b) A u s s c h w e f e l s a u r e r L ö s u n g m i t D r a h t n e t z e l e k t r o d e: die Lösung von Kupfersulfat, welche 0,1—0,25 g Kupfer enthalten kann und durch Zusatz von Schwefelsäure auf einen Säuregehalt von 0,2 normal gebracht wurde, wird auf 70—80° erhitzt und die Elektrode ohne Einschaltung von Meßinstrumenten direkt mit den Polen einer Bleiakkumulatorzelle (von 2 Volt) verbunden. Die Fällung dauert 60—80 Minuten. Man wäscht bei Stromdurchgang mit Wasser, spült mit Alkohol und trocknet über der Flamme.

Dieses Verfahren ist besonders geeignet, um Kupfer von Zink, Cadmium und Nickel zu trennen. Die Trennung von Eisen gelingt ebenfalls, doch dürfen nicht mehr als 0,1 g vorhanden sein. Bei größeren Eisenmengen bis 0,6 g muß man in der Kälte arbeiten, wodurch die Elektrolysendauer sehr verlängert wird.[2])

c) A u s a m m o n i a k a l i s c h e r L ö s u n g: K u p f e r c h l o r i d l ö s u n g e n können nur bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak elektrolysiert werden. Man versetzt deshalb die Lösung, deren Kupfergehalt bis auf 2 g steigen darf, zunächst mit soviel Ammoniak, daß der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst; alsdann sind für Kupfermengen bis 0,5 g 20—25 ccm, für solche bis 1 g 30—35 ccm Ammoniak (0,96 sp. G.) und 3—4 g Ammoniumnitrat zuzugeben. Die Minimalstromdichte ist unter sonst gleichen Bedingungen annähernd proportional der Menge des vorhandenen Kupfers und beträgt für 0,5 g Metall circa 0,5 A.: als Normaldichte $N \cdot D_{100}$ empfiehlt sich 2,0 A. Durch Bewegung des Elektrolyten wird

1) E. L. M. — Mannsfelder Hüttendirektion, Z. **11.** 3. — Hampe, Zts. f. Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen **21.** 220. — Riche, Ann. ch. (5) **13.** 525. — Luckow, Z. **19.** 14. — Siehe ferner Classen und v. Reis, B. **14.** 1627.

2) Foerster, Z. ang. **19.** 1890.

die Fällung etwa um das Vierfache beschleunigt und außerdem die Bildung eines sehr schön krystallinischen Niederschlages befördert. Die Dauer der Elektrolyse ist eine verhältnismäßig kurze: 1,5 g Kupfer können mittelst 1,7 A in kaum 2 Stunden gefällt werden. Beim Auswaschen darf der Strom nicht unterbrochen werden.

Mangel an Ammoniak veranlaßt an der positiven Elektrode die Abscheidung eines braunen Niederschlages, welcher leicht abfällt und dann auf dem metallischen Kupfer schwarze Flecken erzeugt.[1])

Neutrale Kupfer s u l f a t lösung versetzt man mit 10 ccm Ammoniak (0,96 sp. G.) und 2 g Ammonsulfat, verdünnt auf 100 ccm und elektrolysiert mit Drahtnetzelektrode und Bleiakkumulator von 2 Volt (gemäß obiger Angaben b)) bei gewöhnlicher Temperatur. Dauer bei 0,25 g Cu 4 Std.[2])

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung des Kupfers mittelst Jodkalium.[3])

a) P r i n z i p. Beim Vermischen von Kupferoxydsalz mit Jodkalium wird Kupferjodür gebildet, während gleichzeitig auf je 1 Atom Kupfer 1 Atom Jod ausgeschieden wird (s. S. 226). Man kann also die Menge des Kupfers berechnen, wenn man das frei gewordene Jod mit Natriumthiosulfat bestimmt (s. S. 113).

b) M a ß f l ü s s i g k e i t: $^1/_{10}$-n-Thiosulfat (bereitet nach S. 113), dessen Titer hier am besten mittelst Jod (nach S. 115) festgestellt wird.

c) I n d i k a t o r: Stärkelösung. (S. S. 115.)

d) A u s f ü h r u n g. Man bringt die Kupfersulfatlösung (ca. 50 ccm mit höchstens 0,3 g Metall) in

1) E. L. M. — Rüdorff, B. **21.** 3050. — Oettel, Ztg. **18.** 879.

2) Foerster, Z. ang. **19.** 1895. — Brauchbar zur Trennung von Arsen, wenn davon höchstens 0,2 g als AsO_4H_3 vorliegen, aber nur bei Abwesenheit von Antimon.

3) de Haen, Ann. **91.** 237. — Ausführung nach Moser Z. **43.** 607. — S. auch Gerlinger, Z. ang. **19.** 520. — Gooch u. Heath, Z. anorg. **55.** 119.

eine Stöpselflasche von 300 ccm Inhalt, fügt 5 ccm $\frac{1}{10}$-n-Schwefelsäure und 2 g jodatfreies (s. S. 114) Jodkalium hinzu, verschließt, schwenkt ca. 2 Minuten um, titriert mit $\frac{1}{10}$-Thiosulfat bis zur gelblichen Färbung, gibt dann Stärkelösung zu und titriert schließlich langsam unter Umschwenken bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung mittelst Cyankalium (Parkes).[1]

a) Prinzip. Läßt man zu einer ammoniakalischen Kupferlösung Cyankaliumlösung fließen, so verschwindet die tiefblaue Farbe der Lösung, sobald alles Kupfer in Kaliumkupfercyanür verwandelt ist. (S. S. 226.)

b) Maßflüssigkeit. Man bereitet dieselbe zweckmäßig so, daß 1 Liter derselben 5 g Kupfer entspricht, löst zu diesem Zwecke 21 g reines Cyankalium in circa 980 ccm Wasser und stellt dann auf Grund einer Urprüfung den Titer der Lösung richtig. Als Titersubstanz kann entweder reines metallisches Kupfer oder reiner Kupfervitriol dienen. Das erstere löst man in Salpetersäure und übersättigt dann mit einer abgemessenen Menge Ammoniak, den Kupfervitriol löst man in Wasser und setzt ebenfalls ein bestimmtes Volumen von überschüssigem Ammoniak hinzu, ehe man mit der Cyankaliumlösung titriert.

c) Ausführung. Da die Menge des bei der Titration verbrauchten Cyankaliums nicht bloß von der Menge des vorhandenen Kupfers, sondern auch (innerhalb gewisser Grenzen) von der Menge des gleichzeitig vorhandenen Ammoniaks und Ammonsalzes abhängt, muß man bei der Ausführung möglichst genau unter denselben Bedingungen arbeiten wie bei der Titerstellung und vor allem gleiche Mengen von Ammoniak

1) S. auch Fleck, polyt. Centralblatt **1859.** 1313 und besonders Steinbeck, Z. **8.** 8. — Ulbricht, Landw. **24.** 253. (Z, **20.** 114.)

(bezogen auf dasselbe Flüssigkeitsvolumen) und annähernd gleiche Mengen von Kupfer anwenden. Zu der in einer Porzellanschale befindlichen ammoniakalischen Lösung läßt man die Cyankaliumlösung bis zur vollständigen Entfärbung fließen.

Bestimmung des Kupfers mittelst Rhodanammonium.[1])

a) Prinzip. Das Kupfer wird bei Gegenwart von schwefliger Säure durch eine abgemessene Menge von Rhodanammonium als Rhodanür gefällt (s. S. 227) und im Filtrate der Überschuß des Rhodanammoniums durch Silberlösung bestimmt (Restanalyse).

b) Maßflüssigkeiten. Silberlösung. Man löst 10,8 g chemisch reines Silber in einer Literflasche in reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), verjagt durch Erhitzen die entstandene salpetrige Säure und verdünnt dann auf 1000 ccm.

Rhodanammoniumlösung. Man löst 7,6—8 g Rhodanammonium in 1 Liter Wasser und titriert mit dieser Lösung ein abgemessenes Volumen obiger Silberlösung nach S. 200. Hierdurch erfährt man den Wirkungswert der Rhodanlösung und korrigiert dann denselben nach S. 38 derart, daß 1 ccm Rhodanlösung genau 1 ccm Silberlösung entspricht.

c) Indikator: Eisenammoniakalaun wie S. 200.

d) Ausführung. Die Substanz (frei von Chlor, Brom, Jod, Cyan!) wird in einem Meßkolben gelöst, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und mit soviel schwefliger Säure versetzt, daß sie stark danach riecht. Nun fügt man eine überschüssige abgemessene Menge (A) der Rhodanammoniumlösung hinzu, läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. Ein abgemessener Teil des Filtrates wird sofort mit über-

---

1) Volhard, Ann. **190.** 51. — Henriquez, Ztg. **16.** 1597. — Bestg. durch Zinnchlorür: Weil, Z. **9.** 297. **17.** 438; durch xanthogensr. Kalium: Oddo, Gazz. **33.** 134.

schüssiger Silberlösung, dann erst mit etwas Salpetersäure und einer genügenden Menge von Eisenammoniakalaun versetzt und hierauf wieder mit Rhodanlösung titriert, bis das bleibende Auftreten eines schwachen lichtbräunlichen Farbentones die Bildung von Schwefelcyaneisen d. h. eine Spur überschüssigen Rhodansalzes anzeigt. Das hierbei verbrauchte Volumen der Rhodanlösung wird von jenem der angewendeten Silberlösung subtrahiert, die Differenz vom Teil aufs Ganze berechnet und die so gefundene Größe (B) von A subtrahiert. Die Menge des Kupfers ist dann gleich $0{,}00636 \cdot (A - B)$.

Trennungen.

Kupfer und Wismut.[1] 1) Beide Metalle werden aus verdünnter Lösung durch kohlensaures Natrium in geringem Überschusse ausgefällt; hierauf fügt man Cyankalium hinzu, erwärmt einige Zeit, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Der Niederschlag von basisch kohlensaurem Wismut muß, da er alkalihaltig ist, in Säure gelöst und das Wismut aus dieser Lösung nochmals gefällt werden. Im Filtrate zersetzt man durch Kochen mit Königswasser die Cyanverbindungen, dampft ein und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff.

2) Die Lösung wird mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak versetzt und einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen. Man filtriert dann, wäscht den Niederschlag von basisch kohlensaurem Wismut mit Wasser aus, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt wurde, und kann ihn direkt trocknen, glühen und wägen, wenn in der ursprünglichen Lösung nur Salze der Salpetersäure vorhanden waren. Bei Gegenwart von Chlormetallen oder Sulfaten enthält der Niederschlag Wismutoxychlorid oder basisch schwefelsaures Salz; man schmilzt ihn dann mit Cyankalium, um wäg-

1) S. auch Staehler u. Scharfenberg, B. 38. 3862.

bares metallisches Wismut[1]) zu erhalten. Das Kupfer fällt man im Filtrate durch Schwefelwasserstoff, nachdem durch Kochen das überschüssige kohlensaure Ammoniak vertrieben und die Lösung nach S. 228 angesäuert wurde.

Kupfer und Quecksilber. 1) Man gibt zu der Lösung Salzsäure und fällt das Quecksilber durch phosphorige Säure als Chlorür. Im Filtrate kann man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällen.

2) Die Lösung wird neutralisiert und mit überschüssigem Cyankalium versetzt, bis sie wieder völlig klar geworden ist. Dann leitet man Schwefelwasserstoff ein, bringt das ausfallende Schwefelquecksilber auf ein gewogenes Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von Schwefelsäure und Salpetersäure, um die Cyanverbindungen zu zerstören, und kann dann das Kupfer nach dem Wiederauflösen in Wasser durch Kalilauge fällen.

Kupfer und Blei. 1) Man verfährt wie bei der Trennung (1) von Kupfer und Wismut.

2) Man versetzt die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure, verjagt auf dem Wasserbade die Salzsäure oder Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtriert nach einigem Stehen. Das ausgeschiedene schwefelsaure Blei wird zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen; das Kupfer fällt man im Filtrate durch Kalilauge.

3) Die beiden Metalle lassen sich in stark salpetersaurer Lösung elektrolytisch auf Grund der Tatsache trennen, daß das Kupfer sich am negativen Pole, das Blei dagegen am positiven abscheidet.

Bei Bleimengen bis 0,05 g macht man die Platinscheibe zur Anode und fällt das Kupfer nach

---

1) Nach Rose analyt. Chemie, 6. Aufl. II. 179 enthält das so ausgeschiedene basisch kohlensaure Wismut immer auch Kupfer, weshalb die Fällung zu wiederholen ist, um eine vollständige Trennung zu erzielen.

S. 230 a) aus, wobei das Bleihyperoxyd an der Scheibe sich anlegt.

Bei größeren Bleimengen dient die Schale als Anode und man fällt das Blei mit $N \cdot D_{100} = 0{,}5$ A unter Erwärmen und Rühren bei einem Säuregehalte von 2—3 Volumenprozent. Geringe Kupfermengen sind nach beendigter Bleifällung ebenfalls (am negativen Pole) abgeschieden; ist dies nicht der Fall, so gießt man die Lösung in eine andere Schale ab und führt das an der Platinscheibe befindliche, sowie das noch gelöste Kupfer vermittelst des Stromes auf die Schale über.[1])

Kupfer und Silber.[2]) 1) Durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu der erwärmten Lösung fällt man zuerst das Silber, dann im Filtrate durch Kochen mit Kalilauge das Kupfer.

2) Man versetzt die Lösung mit überschüssigem Cyankalium und fügt überschüssige verdünnte Salpetersäure hinzu. Das hiedurch ausgeschiedene Cyansilber wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen; das Filtrat dampft man mit Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure ein (Zerstörung der Cyanverbindungen) und fällt dann das Kupfer durch Kalilauge.

Kupfer, Wismut, Quecksilber, Blei und Silber. Man kann sämtliche Metalle durch Schwefelwasserstoff (das Quecksilber muß hiebei als Oxydsalz vorhanden sein) fällen und den ausgewaschenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure erwärmen. Das ungelöst bleibende Schwefelquecksilber (betr. Blei s. S. 218 Anm.) löst man nach dem Auswaschen in Königswasser und bestimmt in der Lösung das Quecksilber. Die salpetersaure Lösung der übrigen Metalle wird mit kohlensaurem Natrium in geringem Überschusse, dann mit überschüssigem Cyankalium versetzt, kurze Zeit erwärmt

1) E. L. M.

2) Elektrolyt. Trennung: M. Kiliani, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1883.** 375. — Freudenberg, Z. phys. **12.** 97. — Heidenreich, B **29.** 1589. — Brunck, B. **34.** 1604.

und filtriert. Der ausgewaschene Niederschlag enthält Blei und Wismut, welche nach der auf S. 223 angegebenen Methode zu trennen sind. Das Filtrat versetzt man mit überschüssiger Salpetersäure und erwärmt g e l i n d e, damit das mit dem Cyansilber ausgeschiedene Kupfercyanür wieder gelöst wird. Das Cyansilber wird ausgewaschen und das Filtrat mit Salpetersäure eingedampft, worauf das wieder gelöste Kupfer mit Kalilauge gefällt werden kann.[1])

Kupfer und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. 1) Man fällt das Kupfer in mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff.

2) Man fällt das Kupfer elektrolytisch nach S. 230 a) unter der Voraussetzung, daß kein Mangan vorhanden ist. Bei Gegenwart größerer Mengen von Eisen darf die Fällung nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden.[2])

Kupfer, Wismut, Quecksilber, Blei, Silber und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. Die genannten Metalle der vierten Gruppe werden in mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach obigen Angaben getrennt.

B e i s p i e l e v o n K u p f e r - V e r b i n d u n g e n.

Kupfervitriol ($Cu\,SO_4 \cdot 5\,H_2\,O$), salpetersaures Kupfer ($Cu\,(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2\,O$), Malachit [$(Cu\,OH)_2\,CO_3$], Kupferlasur ($Cu\,CO_3 \cdot (Cu\,OH)_2\,CO_3$), Rotkupfererz ($Cu_2\,O$), Kupferglanz ($Cu_2\,S$), Kupferkies ($Cu\,S_2\,Fe$), Buntkupfererz ($Cu_3\,S_3\,Fe$).

L e g i e r u n g e n: Messing, Tomback (Kupfer und Zink), Neusilber (Kupfer, Zink und Nickel), Bronze (Kupfer und Zinn oder Kupfer, Zinn und Zink mit geringen Mengen von Blei), deutsche Nickelmünzen (75%

1) S. hiezu Brunck, B. **34.** 1604. — Trennung mittelst Nitroso-β-Naphtol s. v. Knorre; Ber. **20.** 283.

2) Elektrolyt. Trg. von Ni u. Zn s. S. 231 b). — Vorherige Fällung des Kupfers durch Aluminium: Heidenreich, Z. **40.** 15.

Cu, 25% Ni), deutsche Kupfermünzen (95% Cu, 4% Sn, 1% Zn), österreichische 1- und 2-Hellerstücke (ebenso), deutsche Silbermünzen (90% Ag, 10% Cu).

Cadmium. Cd.

(At. G. 112,4.)

Zinnweißes Metall (sp. G. 8,6; Schmp. 321°).

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Auf Kohle mit Soda erhitzt geben die Cadmiumverbindungen einen rötlichbraunen Beschlag von Cadmiumoxyd.

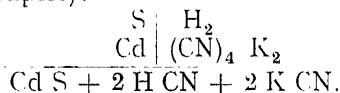
auf nassem Wege (Versuchslösung $Cd\,Cl_2$ od. $Cd\,SO_4$):

Alkalilaugen: weißer, gallertartiger Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat ($Cd\,(OH)_2$), unlöslich im Überschusse. Beim Glühen geht der Niederschlag in braunes Oxyd ($Cd\,O$) über.

Ammoniak: ebenfalls Oxydhydrat, löslich im Überschuß (vergl. Zn S. 119); beim Kochen der verdünnten ammoniakalischen Lösung fällt wieder Cadmiumoxydhydrat aus.

Kohlensaure Alkalien: weißer, flockiger Niederschlag (basisch kohlensaures Cadmium) von wechselnder Zusammensetzung, unlöslich im Überschusse, löslich dagegen in Cyankalium, namentlich beim Erwärmen.

Cyankalium: weißer, amorpher Niederschlag von $Cd\,(CN)_2$, löslich im Überschusse als $[Cd\,(CN)_4]\,K_2$; der Komplex $[Cd\,(CN)_4]$ ist aber noch dissoziierbar, weshalb aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelcadmium ausgeschieden wird (Unterschied von Kupfer):

$$\frac{\begin{array}{r|l} S & H_2 \\ Cd & (CN)_4\ K_2 \end{array}}{Cd\,S + 2\,H\,CN + 2\,K\,CN.}$$

Dagegen entsteht auf Zusatz von überschüssiger verdünnter Salpetersäure k e i n Niederschlag (Unterschied vom Silber).

Schwefelwasserstoff: gelber[1]) Niederschlag von Schwefelcadmium (Cd S) (Cadmiumgelb), löslich in Salpetersäure und viel Salzsäure, löslich auch in kochender verdünnter Schwefelsäure (Unterschied vom Kupfer), unlöslich in Schwefelammonium und in Cyankalium.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Cadmiumoxyd (Cd O), schwefelsaures Cadmium ($Cd\,SO_4$), metallisches Cadmium.[2])

Cadmiumoxyd (Cd O) erhält man durch Glühen

1) von salpetersaurem Cadmium,

2) von basisch kohlensaurem Cadmium.

ad 2) Abscheidung des Cadmiums als basisches Carbonat:

Die verdünnte Lösung wird mit überschüssigem kohlensaurem Kalium[3]) gekocht, der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und vom Filter getrennt stark geglüht. Das Filter bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel, befeuchtet es mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak, trocknet, verbrennt es, glüht und wägt.

Schwefelsaures Cadmium ($Cd\,SO_4$). Cadiumsalze mit leicht flüchtigen Säuren kann man (bei Abwesenheit anderer nichtflüchtiger Substanzen) in wägbares schwefelsaures Cadmium verwandeln, indem man sie in einer gewogenen Platinschale mit Schwefelsäure in geringem Überschusse versetzt, eindampft, die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen verjagt und den Rückstand ganz schwach glüht.

Metallisches Cadmium erhält man durch elektrolytische Fällung desselben aus cyankalischer Lösung:

---

1) Über rotes Schwefelcadmium s. Buchner, Ztg. **11.** 1087. 1107. — **15.** 329.

2) Phosphat: Austin, Z. anorg. **22.** 207. — Miller u. Page, ibid. **28.** 235.

3) Durch kohlensaures Natrium erhält man einen Niederschlag, der sich sehr schwer auswaschen läßt (Rose).

a) Die Lösung von Cadmiumchlorid oder Sulfat mit einer Maximalmenge von 0,5 g Metall wird mit 3 g reinem Cyankalium versetzt und mit ND_{100} = 0,12 A elektrolysiert. Die Fällung dauert 6 Stunden und wird zweckmäßig während der Nacht ausgeführt. Der Niederschlag ist vollkommen dicht, silberweiß, er wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen und rasch bei 100^0 getrocknet.[1])

b) Eine Lösung, welche das Cadmium (ca. 0,2 g) als Chlorid enthält, wird auf 150 ccm verdünnt und mit 1 g Cyankalium versetzt; man elektrolysiert über Nacht mit $N \cdot D_{100}$ = 0,1—0,16 A und wäscht ohne Unterbrechung des Stromes. Zu viel Cyankalium sowie fremde Salze wirken störend.[2])

c) Eine 0,1—0,2 g Cadmium enthaltende Lösung des Sulfats, frei von Cl- und NO_3-Ionen, wird mit Schwefelsäure 1—2 fach normal sauer gemacht und mit einer versilberten oder verkupferten Drahtnetzelektrode mit 0,4—0,5 Amp. 2—3 Stunden elektrolysiert. Man wäscht bei Stromdurchgang aus, spült mit Alkohol und trocknet über der Flamme.[3])

Trennungen.

Cadmium und Kupfer. 1) Man versetzt die Lösung mit überschüssigem Cyankalium und fällt durch Schwefelwasserstoff das Cadmium[4]); das Filtrat kocht man mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung aller Cyanverbindungen und fällt dann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff.

2) Das Kupfer wird elektrolytisch nach S. 230a und das Cadmium aus dem Filtrate durch kohlensaures Kalium gefällt.

1) E. L. M.

2) Miller u. Page, Z. anorg. **28.** 231.

3) Foerster Z. ang. **19.** 1890. — Schnellelektrolyse: Flora, Z. anorg. **47.** 1 u. 13. — Betreffs maßanalyt. Bestg. s. Gibbs, Z. **7.** 259. — **10.** 342

4) S. hiezu Treadwell u. v. Girsewald, Z. anorg. **38.** 92.

3) Man fällt das Kupfer nach S. 230 durch unter-
ıosphorige Säure als Metall, das Cadmium dagegen im
iltrate als Carbonat.

4) Man versetzt die Lösung in einer Schale mit
berschüssiger Glycerinnatronlauge (einer Mischung von
eichen Teilen Glycerin und Natronlauge vom spec.
ewichte 1,2) und erwärmt 20 Minuten auf dem Wasser-
ıde. Hiedurch wird das Cadmium vollständig als Oxyd-
ydrat ausgefüllt, das zuerst mit heißer, verdünnter
lycerinnatronlauge, dann mit heißem Wasser ausge-
aschen wird; durch Erhitzen des Filtrates mit Trauben-
ıcker wird sämtliches Kupfer als Oxydul abgeschieden.
ieses wird nach dem Auswaschen mit heißem Wasser
trocknet und durch Glühen an der Luft in Kupfer-
:yd verwandelt.[1])

Cadmium und Wismut.[2]) 1) Das Wismut wird
.ch S. 223, Trennung von Wismut und Blei, als
ılösliches Bi O (NO_3) abgeschieden; zum Filtrate gibt
an ca. 5 Gew.-Prozent Schwefelsäure, fällt dann das
.dmium im Filtrate durch Schwefelwasserstoff und
rwandelt es behufs Wägung in Oxyd oder Sulfat.

2) Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlen-
urem Natrium in geringem Überschusse, dann mit
'ankalium und erwärmt kurze Zeit. Das ungelöst ge-
ebene basisch kohlensaure Wismut wird nach dem
ıswaschen und Trocknen mit Cyankalium geschmol-
ı, das Cadmium fällt man aus der cyankalischen
sung durch Schwefelwasserstoff.

Cadmium und Quecksilber. 1) Aus der mit Salz-
ıre versetzten Lösung fällt man das Quecksilber durch
osphorige Säure als Chlorür; im Filtrate kann man
; Cadmium durch Schwefelwasserstoff ausscheiden.

---

1) Donath, Dingl **229.** 542. — Béhal empfiehlt statt Glycerin-
ronlauge eine stark alkalische Lösung von weinsaurem Natrium.
S. ferner M. f. Ch. **1.** 952. — Nissenson u. Neumann, Ztg. **19.** 1591.

2) Trennung mittelst unterphosphoriger Säure: Muthmann u.
mann, Z. anorg. **13.** 209.

2) Wenn alles Quecksilber als Oxydsalz vorhanden ist, kann man auch beide Metalle durch Schwefelwasserstoff fällen und durch Digestion des ausgewaschenen Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure das Cadmium auflösen, während Schwefelquecksilber zurückbleibt. Das Cadmium kann dann aus der salpetersauren Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden.

3) Das Quecksilber wird nach S. 215 durch Elektrolyse und hierauf das Cadmium durch kohlensaures Kalium gefällt.

Cadmium und Blei. 1) Beide Metalle werden aus verdünnter Lösung durch kohlensaures Natrium gefällt; hierauf fügt man Cyankalium hinzu und erwärmt. Das ungelöst bleibende (alkalihaltige) kohlensaure Blei wird aufs Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und in Sulfat verwandelt. Die cyankalische Lösung sättigt man mit Schwefelwasserstoff und fällt so das Cadmium.

2) Man versetzt die salpetersaure Lösung der beiden Metalle mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und wenig Alkohol, filtriert nach längerem Stehen ab, wäscht das schwefelsaure Blei mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und entfernt schließlich die Schwefelsäure durch Waschen mit Alkohol. Das Cadmium fällt man im Filtrate durch kohlensaures Kalium.

Cadmium und Silber. 1) Aus der verdünnten erwärmten Lösung wird zuerst das Silber durch Salzsäure, dann im Filtrate das Cadmium durch kohlensaures Kalium gefällt.

2) Man versetzt die Lösung mit überschüssigem Cyankalium, dann mit Salpetersäure. Das hiedurch ausgeschiedene Cyansilber wird als solches gewogen, das Filtrat verdampft man, bis der größte Teil der freien Säure verjagt ist, und fällt dann das Cadmium durch Kaliumcarbonat.

Cadmium, Kupfer, Wismut, Quecksilber, Blei und Silber.

I. Qualitativer Nachweis.[1]) Man erhitzt mit etwas Salpetersäure, um allenfalls vorhandenes Quecksilberoxydulsalz zu oxydieren, fällt die Metalle vollständig[2]) durch Schwefelwasserstoff und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit warmer, verdünnter Salpetersäure.[3]) Bleibt hiebei ein Rückstand, so ist derselbe durch Auflösen in (nicht zu viel!) Königswasser und Zusatz von überschüssigem Zinnchlorür auf Quecksilber zu prüfen. Die salpetersaure Lösung versetzt man zuerst mit Salzsäure (Prüfung auf Silber), dann mit Schwefelsäure (Blei), dampft, wenn Blei vorhanden ist, bis zur Verjagung aller bei Wasserbadtemperatur flüchtigen Säuren ein, nimmt mit verdünnter Schwefelsäure wieder auf und prüft die filtrierte Lösung durch Zusatz von Ammoniak auf Kupfer und Wismut, endlich nach Zugabe von überschüssigem Cyankalium mittelst Schwefelwasserstoff auf Cadmium.

II. Quantitative Trennung. Wenn man behufs Trennung dieser Metalle genau so verfährt, wie S. 237 für die Trennung der Metalle Kupfer — inkl. Silber angegeben wurde, erhält man schließlich eine Lösung, in welcher neben Kupfer auch Cadmium enthalten ist; diese beiden Metalle werden dann nach einer der oben angegebenen Methoden getrennt.

Cadmium und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. 1) Man fällt das Cadmium aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff.

---

1) Vergl. die Anm. S. 62 u. Anm. 1) S. 104.

2) Einfachste Probe: Man verschließt das Proberohr oder Kölbchen fest mit der Hand und schüttelt kräftig durch; entsteht hiedurch kein Vacuum und bleibt der Geruch nach Schwefelwasserstoff bestehen, so ist alles gefällt.

3) Sollte der Schwefelwasserstoffniederschlag ganz hell gefärbt sein, so könnte derselbe möglicherweise nur aus Schwefel bestehen, dessen Abscheidung durch die Gegenwart von Salpetersäure oder Eisenchlorid veranlaßt wurde.

2) Vom Zink kann man das Cadmium elektrolytisch nach folgendem Verfahren trennen:

a) Man versetzt die schwefelsaure (nicht salz- oder salpetersaure) Lösung mit Natronlauge bis zur Bildung eines Niederschlages, bringt diesen durch Zusatz von wenig Schwefelsäure in Lösung und fällt nach Verdünnung auf circa 70 ccm das Cadmium mit $N \cdot D_{100} = 0{,}07$ A. Wenn dasselbe größtenteils gefällt ist, neutralisiert man mit Natronlauge, fügt 3 g essigsaures Natrium hinzu und elektrolysiert jetzt unter Erwärmen auf 45° mit einer anfänglichen $N \cdot D_{100} = 0{,}03$ A, welche man dann nicht mehr weiter reguliert. Letztere Angabe gilt jedoch nur bei Verwendung einer Stromquelle, deren elektromotorische Kraft höchstens 3,6 Volt beträgt (z. B. 2 Bunsen-Elemente); bei höherer elektromotorischer Kraft ist dafür zu sorgen, daß die Elektrodenspannung 2,4 Volt nicht übersteigt. Im Filtrate ist dann alles Zink enthalten.[1])

b) Sehr bequem verläuft die Trennung des Cadmiums vom Zink aus cyankalischer Lösung, welche nach den Angaben von S. 241 auszuführen ist. Die nach der Abscheidung des Cadmiums resultierende zinkhaltige Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, das Cyankalium mit der gerade genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Fällung des Zinks aus milchsaurer Lösung bewerkstelligt.

Beispiele von Cadmium-Verbindungen.

Cadmiumchlorid ($Cd\,Cl_2 \cdot 2\,H_2O$)[2]), salpetersaures Cadmium ($Cd\,(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$), schwefelsaures Cadmium ($3\,Cd\,SO_4 \,.\, 8\,H_2O$), Greenockit ($Cd\,S$) usw.

Legierung: Woods Metall (Bi, Pb, Sn, Cd).

---

1) E. L. M. — Iver, Bull. (2) **34.** 18. — Eliasberg, Z. **24.** 548. — Smith u. Knerr, Z. **26.** 84. — S. auch Neumann, Elektrolyse S. 188.

2) S. hiezu Dietz, Z. anorg. **20.** 253.

Fünfte Gruppe.

ZINN, ANTIMON, ARSEN, PLATIN, GOLD, MOLYBDÄN, (GERMANIUM, WOLFRAM, VANADIUM, IRIDIUM).

Die Metalle der fünften Gruppe werden durch Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen bei Gegenwart freier Mineralsäuren gefällt; ihre Schwefelverbindungen sind in den Lösungen der Schwefelalkalien löslich unter Bildung von Sulfosalzen. [1])

Zinn. Sn.

(At. G. 119.)

Bläulichweißes Metall (sp. Gew. 7,29) (Schmp. 232°)

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Auf Kohle mit Soda [2]) in der Reduktionsflamme erhitzt liefern die Zinnverbindungen ein duktiles, weißes Metallkorn.

auf nassem Wege:

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen, deren eine sich von dem Zinnoxydul (Sn O), deren andere sich dagegen von dem Zinnoxyd (Zinnsäureanhydrid, $Sn O_2$) ableitet. — Zinnchlorür und Zinnchlorid bilden mit Wasser leicht basische Salze; ihre Lösungen enthalten deshalb regelmäßig Salzsäure. (Vergl. S. 3.)

a) Reaktionen der Zinnoxydulsalze:
(Stannosalze; Versuchslösung $Sn Cl_2$.)

Alkalilauge: weißer, käsiger Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, $Sn (OH)_2$, löslich im Überschusse als

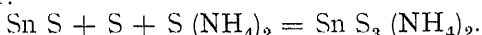
1) Das Zinnsulfür löst sich nur in Mehrfachschwefelalkali; Wolfram und Vanadium werden zwar durch Schwefelwasserstoff nicht direkt gefällt, bilden aber leicht Sulfosalze.

2) Die Reduktion wird erleichtert durch Zusatz von Cyankalium: $Sn O_2 + 2 KCN = Sn + 2 KOCN$.

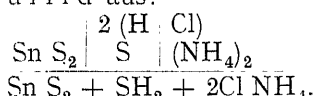
Zinnoxydulkali.[1] (Verhalten der kalischen Lösung zu Wismuthsalzen S. 220.)

Ammoniak, sowie kohlensaure Alkalien fällen ebenfalls Zinnoxydulhydrat, unlöslich im Überschusse.

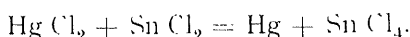
Schwefelwasserstoff: brauner Niederschlag von Zinnsulfür (Sn S), unlöslich in kohlensaurem Ammoniak, saurem schwefligsaurem Kalium und in farblosem Schwefelammonium, löslich in gelbem Schwefelammonium unter Bildung von sulfozinnsaurem Ammonium:

$$Sn\,S + S + S\,(NH_4)_2 = Sn\,S_3\,(NH_4)_2.$$

Setzt man zu dieser Lösung Salzsäure, so scheidet sich gelbes Zinnsulfid aus:

$$\begin{array}{c|c|c} & 2\,(H & Cl) \\ Sn\,S_2 & S & (NH_4)_2 \\ \hline \end{array}$$

$$Sn\,S_2 + SH_2 + 2Cl\,NH_4.$$

Das Zinnsulfür löst sich in kochender konzentrierter Salzsäure unter Bildung von Zinnchlorür ($Sn\,Cl_2$), in Königswasser unter Bildung von Zinnchlorid; durch Salpetersäure wird es in weiße Metazinnsäure verwandelt.

Quecksilberchlorid ($Hg\,Cl_2$), zu überschüssigem Zinnchlorür gesetzt, wird zu grauem Metall reduziert:

$$Hg\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 = Hg + Sn\,Cl_4.$$

Ist dagegen das Quecksilberchlorid im Überschusse, so entsteht ein weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür (S. S. 212) (Äußerst empfindliche Reaktion).

Zink fällt in saurer Lösung metallisches Zinn in Form einer grauen schwammigen Masse, die hauptsächlich am Zink haftet. Das metallische Zinn löst sich in warmer konzentrierter Salzsäure als Chlorür, in Königswasser als Chlorid; durch Erhitzen mit Salpetersäure wird es in weiße Metazinnsäure verwandelt, welche in Weinsäure unlöslich ist (Unterschied von Antimon).

---

1) Mögliche Tautomerie: Hantzsch, Z. anorg. **30.** 289. Pfeiffer, B. **35.** 3303.

b) Reaktionen der Zinnoxydsalze:

Von dem Zinnoxydhydrat existieren zwei Modifikationen, welche man als α- und β-(Meta-) Zinnsäure bezeichnet.[1] Auch die aus den beiden Hydraten darstellbaren Chloride, welche beide die Formel $SnCl_4$ haben, zeigen teilweise verschiedene Reaktionen.

1) α-Zinnsäure:

Sie entsteht, wenn man die Lösung des gewöhnlichen (α-) Zinnchlorids (erhalten durch Auflösung des Metalls in Königswasser oder durch Behandeln des Metalls mit Chlorgas) mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien fällt (s. unten).

Alkalilauge erzeugt in der Lösung des gewöhnlichen (α-) Zinnchlorids einen weißen, amorphen Niederschlag von α-Zinnsäure, $Sn(OH)_4$, löslich im Überschusse als zinnsaures Kalium, im frisch gefällten Zustande auch löslich in Salzsäure und in Salpetersäure (Unterschied von der Metazinnsäure).

Ammoniak fällt ebenfalls weiße Zinnsäure, löslich im Überschusse. Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak (und Alkalicarbonate).

Kohlensaures Natrium: Ausscheidung von Zinnsäure, unlöslich im Überschusse.

Schwefelsaures Natrium oder **salpetersaures Ammonium**, in kalt gesättigter Lösung, fällen aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung des Zinnchlorids besonders beim Erwärmen alles Zinn als Zinnsäure:

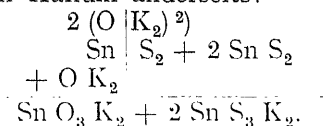
Bei dem umkehrbaren Prozesse: $SnCl_4 + 4\,HOH \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4\,ClH$ tritt $Sn(OH)_4$ zunächst als Hydrosol (vergl. S. 97) auf; durch den Zusatz obiger Salze wird es zum Hydrogel, also aus obigem Gleichgewichtsverhältnisse beseitigt, wodurch zugleich die

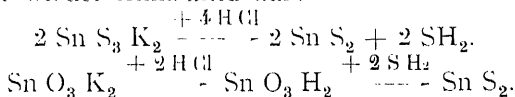
[1] S. insbesondere R. Lorenz, Z. anorg. **9.** 369. — Engel, C. r. **125.** 651. 709.

Vollständigkeit der Hydratbildung (und Fällung) befördert wird.

In gleicher Weise wirken noch verschiedene andere Salze. Auch Schwefelsäure veranlaßt in der verdünnten, wenig freie Salzsäure enthaltenden Lösung des α-Zinnchlorids beim Kochen starke Fällung.

Schwefelwasserstoff: gelber Niederschlag von Zinnsulfid ($Sn\ S_2$),[1]) löslich in Schwefelammonium [Bildung von sulfozinnsaurem Ammonium $Sn\ S_3\ (NH_4)_2$], löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und in Königswasser als Chlorid, unlöslich in kohlensaurem Ammoniak und in saurem schwefligsaurem Kalium. Warme Salpetersäure verwandelt den Niederschlag in weiße Metazinnsäure. — Das Zinnsulfid löst sich auch in Kalilauge unter Bildung von zinnsaurem Kalium einerseits und sulfozinnsaurem Kalium anderseits:

$$\begin{array}{r|l} 2\ (O & K_2)^{2)} \\ Sn & S_2 + 2\ Sn\ S_2 \\ + O\ K_2 & \\ \hline \end{array}$$
$$Sn\ O_3\ K_2 + 2\ Sn\ S_3\ K_2.$$

Setzt man zu dieser Lösung überschüssige Salzsäure, so fällt wieder Zinnsulfid aus:

$$2\ Sn\ S_3\ K_2 \xrightarrow{+ 4\ H\ Cl} 2\ Sn\ S_2 + 2\ SH_2.$$
$$Sn\ O_3\ K_2 \xrightarrow{+ 2\ H\ Cl} Sn\ O_3\ H_2 \xrightarrow{+ 2\ S\ H_2} Sn\ S_2.$$

Durch Kochen mit Kupferoxyd wird den Lösungen der sulfozinnsauren Alkalien (ebenso wie den entsprechenden Verbindungen des Antimons und Arsens) der Schwefel entzogen unter Bildung von Sauerstoffsalzen, welche der jeweiligen höchsten Oxydationsstufe entsprechen.[3])

Zink verhält sich gegen Zinnchlorid ebenso wie gegen Zinnchlorür (s. S. 247).

1) S. hiezu Barfoed, J. pr. **101.** 368. — Scheerer, J. pr. (2) **3.** 472. — Storch, M. f. Ch. **10.** 255.

2) Vergl. die Anm. S. 184.

3) Berglund, B. **17.** 95 u. Z. **24.** 221.

2) β-(Meta-)Zinnsäure.

Die Metazinnsäure entsteht bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf metallisches Zinn oder die Schwefelverbindungen des Zinns, sowie beim Kochen des Metalls mit verdünnter Salpetersäure. Sie löst sich beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure nicht auf, wird aber dabei in wasserhaltiges Metazinnchlorid verwandelt, welches sich löst, wenn man die Säure abgießt und zum Rückstande Wasser gibt.[1]) Das gewöhnliche Zinnchlorid verwandelt sich in wässriger Lösung langsam (rascher beim Kochen) in Metazinnchlorid. Umgekehrt entstehen beim Schmelzen der Metazinnsäure mit ätzenden Alkalien Salze der α-Zinnsäure.

Kalilauge fällt aus der Lösung des Metazinnchlorids weißes amorphes Hydrat, schwer löslich im Überschusse, unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure.

Ammoniak: ebenso. Weinsäure verhindert die Fällung nicht.

Kohlensaures Natrium: Ausscheidung von Metazinnsäure, unlöslich im Überschusse.

Verdünnte Schwefelsäure erzeugt selbst bei Gegenwart von viel freier Salzsäure schon in der Kälte eine Fällung von Metazinnsäure. (Vergl. S. 249.) (Unterschied von α-Zinnchlorid): die Metazinnsäure ist in Schwefelsäure unlöslich.

Schwefelsaures Natrium oder salpetersaures Ammonium
Schwefelwasserstoff
Zink

verhalten sich zu Metazinnchlorid ebenso wie zu α-Zinnchlorid.

---

1) Formel u. Verhalten des Chlorids: Engel, C. r. **124**. 765. — **125**. 464.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Zinnoxyd ($Sn O_2$), metallisches Zinn.

Zinnoxyd ($Sn O_2$) erhält man durch Glühen

1) von α- oder β-Zinnsäure,
2) von Zinnsulfür oder Zinnsulfid bei Luftzutritt.

ad 1) a) Abscheidung des Zinns als β-Zinnsäure durch Salpetersäure:

Metallisches Zinn oder zinnhaltige Legierungen erwärmt man in einem Kolben mit Salpetersäure, spült nach beendigter Oxydation die Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Metazinnsäure in eine Schale, verdampft zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, erwärmt, verdünnt mit Wasser und filtriert ab. Die mit Wasser ausgewaschene Metazinnsäure wird getrocknet, vom Filter möglichst getrennt, geglüht und gewogen. Das Filter befeuchtet man mit salpetersaurem Ammoniak, verbrennt es in einem gewogenen Porzellantiegel, glüht und wägt den Rückstand. [1])

b) Abscheidung des Zinns als α-Zinnsäure durch schwefelsaures Natrium oder salpetersaures Ammoniak:

Man neutralisiert die Lösung, in welcher alles Zinn als Oxydsalz vorhanden sein muß, möglichst genau mit Ammoniak, setzt eine kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natrium oder salpetersaurem Ammoniak hinzu und kocht. Die ausgeschiedene Zinnsäure wird zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und wie bei a) behandelt.

ad 2) Abscheidung des Zinns als Sulfür oder Sulfid:

Man sättigt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoffgas und läßt sie dann an einem mäßig warmen Orte stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff

1) Vergl. hiezu S. 253.

verschwunden ist. Nun filtriert man und wäscht den Niederschlag mit einer Lösung von Ammon-Nitrat oder Acetat aus, da bei Anwendung reinen Wassers leicht trübes Durchlaufen eintritt. Der ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, in einen Porzellantiegel gebracht und anfangs sehr schwach, später stark geglüht bis zu konstantem Gewichte; das Filter wird mit Salpetersäure getränkt, in einem eigenen Porzellantiegel verbrannt, der Rückstand geglüht und gewogen.

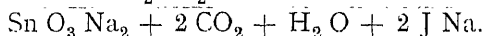
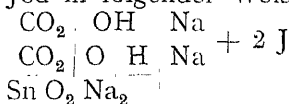
Metallisches Zinn erhält man durch elektrolytische Fällung: die möglichst neutrale Zinnlösung (ca. 0,3 g Metall) wird mit 120 ccm einer kalt gesättigten Lösung von saurem oxalsaurem Ammon versetzt und am besten in einer mattierten Schale mit $N \cdot D_{100} = 0{,}3$ A unter schließlicher Steigerung auf 0,6 A elektrolysiert.[1])

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung des Zinnchlorürs durch Jod in alkalischer Lösung.[2])

a) Prinzip. Zinnoxydul wird in alkalischer Lösung durch Jod in folgender Weise oxydiert:

$$\begin{matrix} CO_2 & OH & Na \\ CO_2 & O\ H & Na \\ Sn\,O_2\,Na_2 & & \end{matrix} + 2\,J$$

$$Sn\,O_3\,Na_2 + 2\,CO_2 + H_2O + 2\,J\,Na.$$

b) Maßflüssigkeit. Man löst 5 g reines sublimiertes Jod nach Zusatz von 9 g Jodkalium in wenig Wasser und verdünnt nach erfolgter Auflösung auf 1 Liter. Zur Urprüfung dieser Lösung wird eine abgewogene Menge reinsten metallischen Zinns im Kohlensäurestrome durch Salzsäure in Lösung gebracht; nach dem Erkalten im Kohlensäurestrome fügt man Weinsäure (oder Seignettesalz; vergl. S. 51), ferner über-

1) Classen Z. El. **1.** 289. — Anwendung der Methode auf Zinnsulfosalz: Henz, Z. anorg. **37.** 40

2) Lenssen, J. pr. **78.** 200. — Ann. **114.** 114. — S. ferner Jolles, Ztg. **12.** 597. — Stromeyer, Ann. **117.** 261.

schüssiges Natriumbicarbonat, endlich Stärkelösung hinzu und titriert mit der Jodlösung bis zur bleibend blauen Färbung.

c) Indikator. Stärkelösung (s. S. 115).

d) Ausführung. Die Zinnoxydulverbindung oder das metallische Zinn wird (nötigenfalls unter Einleiten von Kohlensäure) in Salzsäure gelöst. Hierauf verfährt man wie bei der Titerstellung.

Trennungen.

Zinn und die Metalle der vierten Gruppe. 1) Man fällt das Zinn aus saurer Lösung mit den Metallen der vierten Gruppe durch Schwefelwasserstoff und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelammonium.[1]) Das Zinn löst sich auf und wird durch Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure als Sulfid gefällt. Betreffs der beim Behandeln mit Schwefelammonium zurückbleibenden Schwefelmetalle der vierten Gruppe s. S. 244.

2) Ist eine Legierung zur Analyse gegeben, so erwärmt man dieselbe mit Salpetersäure, bis alle Metallteilchen verschwunden sind, verdampft zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure und filtriert von der ungelösten Zinnsäure ab. Bei Gegenwart von Blei, Kupfer und Wismuth ist der Niederschlag regelmäßig durch Anteile dieser Metalle verunreinigt; in diesem Falle löst man zweckmäßiger die Legierung in möglichst wenig Königswasser, erwärmt noch mit etwas Kaliumchlorat, verdünnt mit Wasser unter Zusatz von Weinsäure, macht mit Natronlauge alkalisch und fügt farbloses Schwefelnatrium in möglichst geringem Überschusse hinzu. Nach kurzem Erwärmen und Absetzen filtriert man, ohne den Niederschlag aufs Filter zu

1) Bei Gegenwart von Kupfer muß möglichst farbloses Schwefelnatrium genommen werden. Zinnoxydulsalze oxydiere man vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff!

bringen, wäscht den letzteren mit heißem, wenig Schwefelnatrium enthaltendem Wasser aus, löst ihn dann in verdünnter heißer Salpetersäure und trennt die in dieser Lösung enthaltenen Metalle der vierten Gruppe[1]) nach früheren Angaben. Aus der vorher erhaltenen alkalischen Zinnlösung fällt man das Zinn durch Zusatz von Schwefelsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid.

Zinn und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. Man fällt das Zinn aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff.

Bei der Analyse von Legierungen wird das Zinn wie oben (unter 2) durch Salpetersäure abgeschieden, wenn nicht größere Mengen von Eisen vorhanden sind, dessen Nitrat Zinnsäure zu lösen vermag.[1]) In solchem Falle löst man die Legierung in Königswasser und fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff.

Beispiele von Zinn-Verbindungen.

Zinnchlorür [Zinnsalz] ($Sn\,Cl_2 \cdot 2\,H_2O$), Zinnchlorid ($Sn\,Cl_4$), Zinnsulfid [Musivgold] ($Sn\,S_2$), Stanniol (dünn ausgewalztes Zinn), Zinnstein ($Sn\,O_2$)[3]) usw.

Legierungen: Zinnamalgam, Schnelllot (Sn und Pb), Bronze [Kanonenmetall, Glockenmetall (Sn und Cu), Statuenbronze (Cu, Sn, Zn, Pb)]. Phosphorbronze (Sn, Cu und P.), unechtes Blattsilber (Zinn mit etwas Zink).

---

1) Rössing, Z. **41.** 5. — S. auch Haßreidter, Z. ang. **18.** 292.

2) Rose, P. Ann. **112.** 170. — Lepèz u. Storch, M. f. Ch. **10.** 286.

3) Der Zinnstein ist in allen Säuren unlöslich. Man kann ihn jedoch durch Schmelzen mit Schwefel und Soda in lösliches sulfozinnsaures (Natrium $Sn\,S_3\,Na_2$) verwandeln. Enthält der Zinnstein neben Zinn noch andere Metalle, so gehen sie hiebei in Schwefelverbindungen über, die beim Behandeln der Schmelze mit Wasser zurückbleiben.

Durch Schmelzen des fein gepulverten Zinnsteins mit Kali- oder Natronhydrat im Silbertiegel erhält man lösliches zinnsaures Natrium, durch Glühen des Minerals im Wasserstoffstrome metallisches Zinn, welches dann in Salzsäure gelöst werden kann.

Antimon. Sb.

(At. G. 120,2.)

Silberweißes Metall (sp. G. 6,6) (Schmp. 625°).

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Antimonverbindungen liefern auf Kohle mit Soda und Cyankalium in der Reduktionsflamme ein weißes, sprödes Metallkorn, das beim Erhitzen in der Oxydationsflamme allmählich verschwindet unter Entwicklung eines geruchlosen weißen Rauches und unter Bildung eines weißen Beschlages ($Sb_2 O_3$).

auf nassem Wege:

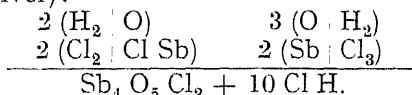
Das Antimon bildet zwei Oxydationsstufen, das Antimontrioxyd, $Sb_2 O_3$, und das Antimonpentoxyd, $Sb_2 O_5$. Das erstere (in der Regel einfach Antimonoxyd genannt) hat den Charakter eines basischen Metalloxyds; in vielen seiner Verbindungen kann man das Radikal — Sb = O (Antimonyl) annehmen, welches die Rolle eines einwertigen Metalls übernimmt; so entspricht z. B. das Antimonylchlorür (Antimonoxychlorür, [Sb O] Cl dem Chlorkalium, K Cl, der Brechweinstein $C_4 H_4 O_6$ (Sb O) K[1]) dem Seignettesalz $C_4 H_4 O_6$ Na K usw. Das Antimonpentoxyd dagegen hat vorwiegend den Charakter eines Säureanhydrids und vereinigt sich mit Basen zu Salzen der Metaantimonsäure, $Sb O_3 H$, und der Pyroantimonsäure, $Sb_2 O_7 H_4$, verhält sich jedoch der Salzsäure gegenüber ebenfalls wie eine Basis, insoferne es durch dieselbe in Antimonchlorid, $Sb Cl_5$, verwandelt wird. Antimonoxyd sowie Antimonsäure gehen beim Glühen in das sog. Antimontetroxyd, $Sb_2 O_4$, über, welches als metaantimonsaures Antimonyl, $Sb O_3$ (Sb O), betrachtet werden kann.

---

1) Siehe hiezu Clarke und Evans, B. **16.** 2386. — Jordis, Z. ang. **1902.** 906.

a) Reaktionen der Antimonoxydverbindungen:

Gießt man eine nicht allzu saure Lösung von Antimonchlorür, $Sb\,Cl_3$, in viel Wasser, so entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von Antimonoxychlorür (Algarotpulver):

$$\frac{\begin{array}{ll} 2\,(H_2 \mid O) & 3\,(O \mid H_2) \\ 2\,(Cl_2 \mid Cl\,Sb) & 2\,(Sb \mid Cl_3) \end{array}}{Sb_4\,O_5\,Cl_2 + 10\,Cl\,H.}$$

Selbst die geringsten Mengen von Antimonchlorür erzeugen noch eine milchige Trübung. Weinsäure verhindert diese Fällung.

Kalilauge: weißer, voluminöser Niederschlag von Antimonoxydhydrat ($Sb\,(OH)_3$), löslich im Überschusse als Antimonoxydkalium (antimonigsaures Kalium, $Sb\,O\,(OK)$).

Ammoniak fällt ebenfalls Oxydhydrat, unlöslich im Überschusse. Weinsäure verhindert die Fällung.

Kohlensaure Alkalien: wie Ammoniak.

Jodkalium. Setzt man zu Antimonchlorür oder Antimonoxyd Jodkalium und Salzsäure, so erfolgt keine Ausscheidung von Jod (Unterschied von Antimonsäure).

Zink fällt metallisches Antimon als dunkles Pulver. Nimmt man diese Fällung auf einer Platinunterlage vor, so bildet sich ein am Platin festhaftender, matter, schwarzer Überzug (Unterschied von Zinn, das diese Erscheinung nicht zeigt). Das ausgeschiedene Antimon ist unlöslich in kalter, konz. Salzsäure, aber löslich in Königswasser als Chlorid, $Sb\,Cl_5$; durch Salpetersäure wird es oxydiert und in ein weißes Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure verwandelt, welches sich in Weinsäure, besonders beim Erwärmen, auflöst. (Vergl. Zinn S. 247.)

Zinn, sowie **Eisen** (Draht), letzteres beim Erhitzen, fällen ebenfalls Antimonmetall.

Zink und Schwefelsäure.[1] Bringt man eine kleine Menge einer Antimonverbindung in einen Wasserstoffentwicklungsapparat (Fig. 33, Apparat von M a r s h; im U-Rohr: $Ca\,Cl_2$), so entweicht mit dem Wasserstoff Antimonwasserstoffgas, $Sb\,H_3$, welches mit grünlicher Flamme brennt unter Bildung eines weißen Rauches von Antimonoxyd:

$$\begin{array}{r|l} 3\,O & 3\,O \\ 2\,(Sb & H_3) \end{array}$$
$$\overline{Sb_2\,O_3 + 3\,H_2\,O.}$$

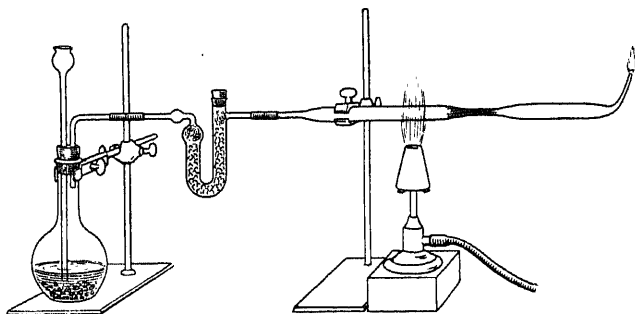
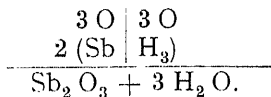



Fig. 33.

Hält man in den i n n e r e n Flammenkegel einen Porzellanscherben, so bilden sich auf letzterem schwarze Flecken von Antimon (äußerst empfindliche Reaktion). Durch die bei der Verbrennung im äußeren Teil der Flamme entwickelte Wärme wird nämlich das von innen nachströmende Gas zersetzt in Wasserstoffgas und Antimondampf, welch' letzterer sich auf dem kalten

---

1) Das käufliche Zink wie auch die Schwefelsäure sind häufig arsenhaltig. Arsen verhält sich aber bei obiger Reaktion ähnlich wie Antimon. Man darf deshalb zu diesem Versuche niemals die sog. engl. Schwefelsäure verwenden und muß sich außerdem durch einen Vorversuch überzeugen, ob nicht die zu verwendenden Materialien, Zink und Schwefelsäure, für sich allein schon Arsenwasserstoff bezw. Arsenflecken liefern.

Porzellan zu Metall verdichtet. Diese Flecken sind schwarz, matt oder doch nur schwach glänzend und verschwinden n i c h t auf Zusatz von unterchlorigsaurem Natrium (Unterschied von Arsen); beim Erwärmen mit w e n i g Salpetersäure werden sie weiß; es entsteht ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure. Betupft man dieses Gemenge mit einer ammoniakalischen Silberlösung, so entsteht ein schwarzer Fleck (das Silberoxyd wird durch das Antimonoxyd reduziert zu Metall, dem übrigens auch etwas metallisches Antimon beigemengt ist).[1] — Erhitzt man die mehrfach eingeschnürte Röhre des Apparates mittelst eines Gasbrenners in der durch die Figur angedeuteten Weise, so bildet sich hinter der erwärmten Stelle gegen die Einschnürung zu ein metallisch glänzender Ring von Antimon (Antimonspiegel), der durch Erhitzen weiter getrieben werden kann; dabei s c h m i l z t das Metall, ehe es sich verflüchtigt (Unterschied von Arsen). Leitet man durch eine solche, einen Antimonspiegel enthaltende Glasröhre unter Erhitzen Schwefelwasserstoff, so geht das Metall in o r a n g e r o t e s Schwefelantimon über.

Schwefelwasserstoff erzeugt in saurer Lösung einen orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid ($Sb_2 S_3$), löslich in f a r b l o s e m Schwefelammonium als sulfantimonigsaures Ammoniak, $Sb S_3 (NH_4)_3$,

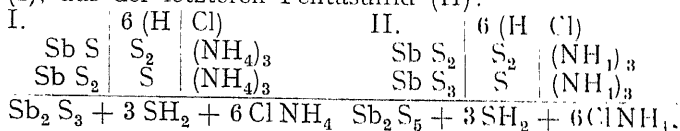
$$Sb_2 S_3 + 3 S (NH_4)_2 = 2 Sb S_3 (NH_4)_3,$$

in g e l b e m Schwefelammonium als sulfantimonsaures Ammoniak, $Sb S_4 (NH_4)_3$:

$$Sb_2 S_3 + S_2 + 3 S (NH_4)_2 = 2 Sb S_4 (NH_4)_3.$$

Säuren fällen aus der ersteren Lösung Antimontrisulfid (I), aus der letzteren Pentasulfid (II):

I.	6 (H	Cl)	II.	6 (H	Cl)
$Sb S$	S_2	$(NH_4)_3$	$Sb S_2$	S_2	$(NH_4)_3$
$Sb S_2$	S	$(NH_4)_3$	$Sb S_3$	S	$(NH_4)_3$
$Sb_2 S_3$	$+ 3 SH_2$	$+ 6 Cl NH_4$	$Sb_2 S_5$	$+ 3 SH_2$	$+ 6 Cl NH_4$.

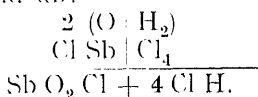
---

1) Pillitz, Z. 21. 27. 496.

Das Antimontrisulfid löst sich auch in Kalilauge und zwar zu antimonigsaurem und sulfantimonigsaurem Kalium. Durch Salzsäure wird aus dieser Lösung Antimontrisulfid ausgeschieden (vergl. die analoge Reaktion bei Zinn S. 249). Das Antimontrisulfid ist unlöslich in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, sowie in saurem schwefligsaurem Kalium; es löst sich in kochender heißer Salzsäure als Antimonchlorür, in Königswasser als Chlorid; durch warme Salpetersäure wird es in e'n Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure verwandelt.

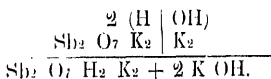
b) Reaktionen der Antimonsäure und des Antimonchlorids $Sb\,Cl_5$:

Antimonsäure, $Sb\,O_4\,H_3$, erhält man durch Oxydation von Antimon mit Salpetersäure oder durch Zersetzung von pyroantimonsaurem Kalium[1]) mit Salzsäure. Sie löst sich in Weinsäure (Unterschied von Zinnsäure), sowie in überschüssiger Salzsäure, in letzterer unter Bildung von Antimonchlorid ($Sb\,Cl_5$).

Vermischt man die Lösung des Antimonchlorids mit viel Wasser, so scheidet sich weißes, amorphes Antimonoxychlorid ab:

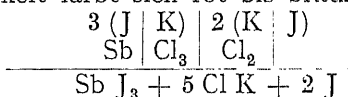
$$\frac{\begin{array}{r|l} 2\,(O & H_2) \\ Cl\,Sb & Cl_4 \end{array}}{Sb\,O_2\,Cl + 4\,Cl\,H.}$$

Weinsäure verhindert die Fällung (auch jene durch Alkalien).

1) Das als Reagens benützte pyroantimonsaure Kalium, $Sb_2\,O_7\,H_2\,K_2$, wird erhalten durch Schmelzen von Antimonsäure mit Kalihydrat, Auflösen der Schmelze in Wasser und Krystallisierenlassen der Lösung. Bei dem Schmelzen entsteht wahrscheinlich neutrales [illegible] Kalium, welches jedoch beim Zusammentreffen m[illegible] in saures pyroantimonsaures Kalium und Kalihydrat:

$$\frac{\begin{array}{r|l} 2\,(H & OH) \\ Sb_2\,O_7\,K_2 & K_2 \end{array}}{Sb_2\,O_7\,H_2\,K_2 + 2\,K\,OH.}$$

S. hiezu Delacroix, Bull. (3) 21. 1049.

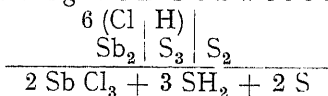
Kalilauge, Ammoniak, sowie **kohlensaure Alkalien** fällen aus der Lösung des Antimonchlorids weiße, amorphe Metaantimonsäure, $Sb\,O_3\,H$, löslich in überschüssiger Kalilauge als metaantimonsaures Kalium, $Sb\,O_3\,K$.

Jodkalium wird durch Antimonsäure wie durch Antimonchlorid zersetzt unter Ausscheidung von Jod; die Flüssigkeit färbt sich rot bis braun:

$$\begin{array}{c|c|c|c} 3\,(J & K) & 2\,(K & J) \\ Sb & Cl_3 & Cl_2 & \\ \hline \end{array}$$
$$Sb\,J_3 + 5\,Cl\,K + 2\,J$$

(Unterschied von Antimonoxyd [Chlorür]).

Zink, Zinn, Eisen, sowie **Zink und Schwefelsäure** verhalten sich zu Antimonchlorid ebenso wie zu Chlorür.

Schwefelwasserstoff fällt in saurer Lösung orangerotes Pentasulfid, $Sb_2\,S_5$ (gemengt mit Trisulfid und Schwefel), löslich in Schwefelammonium als sulfantimonsaures Ammoniak $Sb\,S_4\,(NH_4)_3$, in Kalilauge als antimonsaures und sulfantimonsaures Kalium (vergl. S. 249), in starker, heißer Salzsäure als Chlorür unter Ausscheidung von Schwefel:

$$\begin{array}{c|c|c} 6\,(Cl & H) & \\ Sb_2 & S_3 & S_2 \\ \hline \end{array}$$
$$2\,Sb\,Cl_3 + 3\,SH_2 + 2\,S$$

Königswasser und Salpetersäure wirken auf das Pentasulfid in gleicher Weise wie auf das Trisulfid.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Antimontrisulfid[1]) ($Sb_2\,S_3$), Antimontetroxyd ($Sb_2\,O_4$) metallisches Antimon.

Antimontrisulfid ($Sb_2\,S_3$). 1) Antimonoxydverbindungen löst man derart in Salzsäure, daß die Lösung ca. 11 Prozent freie Salzsäure enthält. Die Lösung wird in geräumigen konischen Kolben in ein Wasserbad gehängt, das Wasser zum Kochen gebracht

1) Betreffs der früher benützten Wägungsform $Sb_2\,S_5$ s. besonders J. Thiele, Ann. **263.** 371. — Klenker, J. pr. (2) **59.** 150. 353.

und das Einleiten von Schwefelwasserstoff erst begonnen, wenn der Kolbeninhalt sicher gleichmäßig die Temperatur des kochenden Wassers erreicht hat. Dann leitet man anfangs rasch, gegen das Ende langsam das Gas ein. Das anfangs gelbliche Antimontrisulfid wird unter diesen Bedingungen allmählich (namentlich bei zeitweisem Umschwenken; Einleitungsröhren deshalb nur wenig eintauchend!) dunkler, schließlich schwarz und krystallinisch. Nach beendigter Reaktion wird mit dem gleichen Volumen heißen Wassers verdünnt, um die lösende Wirkung der Salzsäure zu beseitigen; man leitet nochmals ca. 3 Minuten Schwefelwasserstoff ein und filtriert dann auf bei 110° getrocknetem und gewogenem Filter (od. Gooch-Tiegel) unter Waschen mit Wasser. Schließlich beseitigt man die geringe Menge beigemengten Schwefels mittelst Alkohol-Schwefelkohlenstoff nach S. 198, trocknet bei 110° und wägt.[1])

2) Für fünfwertiges Antimon ist Methode 1) nicht brauchbar, weil der Niederschlag zu viel freien Schwefel enthalten würde. In diesem Falle erhitzt man die stark salzsaure Lösung, welche auch Weinsäure enthalten darf, auf circa 60° und sättigt dieselbe mit Schwefelwasserstoff. Sobald sich die Flüssigkeit durch Zusammenballen des Niederschlages (Umschwenken!) geklärt hat, sammelt man letzteren auf einem gewogenen Filter (a), wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet bei 100° bis zu konstantem Gewichte (A). Sodann verbringt man den größten Teil des Niederschlages in ein gewogenes Porzellanschiffchen (b), wägt Schiffchen samt Inhalt (c), schiebt dasselbe in eine schwer schmelzbare Glasröhre und verdrängt in dieser die Luft durch luftfreie[2]) Kohlensäure. Schließlich erhitzt man das Schiffchen unter fortdauerndem Durchleiten von Kohlensäure, bis das Schwefelantimon in

1) Nach Vortmann u. Metzl, Z. **44.** 525.

2) S. hiezu Anm. 2) S. 151.

eine homogene, grauschwarze Masse (d. h. in reines Trisulfid, frei von Pentasulfid, beigemengtem Schwefel und Wasser) verwandelt ist, läßt im Kohlensäurestrome erkalten und wägt zurück (d). Dann ergibt sich das gesuchte Antimontrisulfid (x) aus der Proportion:

$$(c-b) : (d-b) = (A-a) : x$$

Antimontetroxyd[1] (Sb_2O_4). Metallisches Antimon oder dessen Schwefelverbindungen werden durch Erhitzen mit starker Salpetersäure oxydiert. Dann verjagt man den Überschuß dieser Säure und, falls Schwefelverbindungen vorlagen, auch die gebildete Schwefelsäure (deren völlige Entfernung durch Zusatz von festem Ammonnitrat sehr befördert wird).[2] Der vollständig schwefelfreie Rückstand wird direkt im unbedeckten Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz (vergl. S. 255) geglüht, wobei darauf zu achten ist, daß die Flammengase mit dem Tiegelinhalt nicht in Berührung kommen, weil sonst durch Reduktion sublimierbares Antimontrioxyd entsteht.

Metallisches Antimon erhält man durch elektrolytische Fällung,[3] die Resultate sind jedoch von zweifelhaftem Werte; s. hierüber Foerster und Wolf, Z. E. 13. 205. — Henz, Z. anorg. 37. 35. — Sand, Z. E. 13. 326. — Dormaar, Z. anorg. 53. 349. — Scheen, Z. E. 14. 257.

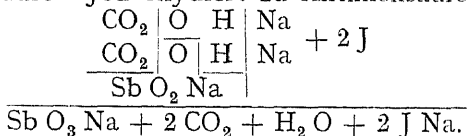
Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung von Antimonoxydverbindungen mittelst Jod.[4]

a) Prinzip. Antimonoxyd wird in alkalischer Lösung durch Jod oxydiert zu Antimonsäure.

$$\begin{array}{l|l|l|l} CO_2 & O\ H & Na & \\ CO_2 & O\ |\ H & Na & + 2\,J \\ \hline Sb\,O_2\,Na & & & \end{array}$$

$$Sb\,O_3\,Na + 2\,CO_2 + H_2O + 2\,J\,Na.$$

---

1) Brunck, Z. **34.** 171. — S. hiezu Rössing, Z. **41.** 9.

2) Henz, Z. anorg. **37.** 26.

3) Classen, Z. El **1.** 290. — S. auch Ost u. Klapproth, Z. ang. **1900.** 827. — A. Fischer, B. **36.** 2348, Z. anorg. **42.** 363.

4) Mohr, Titriermethoden. — S. hiezu Rohmer, Ber. **34.** 1565.

b) Maßflüssigkeit. Jodlösung. 13 g Jod ($^1/_{10}$ At. G. = 12,697) werden im Wägeglase abgewogen, in einen Meßkolben gebracht und nach Zugabe von 20 g reinem Jodkalium in ca. 50 ccm Wasser gelöst. Nach erfolgter Auflösung verdünnt man auf 1 Liter.

Als Titersubstanz dient hier am besten Brechweinstein ($2\,C_4H_4O_6K(SbO) \cdot H_2O$), ein leicht rein zu erhaltendes und gut abwägbares Salz.[1])

c) Indikator: Stärkelösung. (S. S 115.)

d) Ausführung: Die Lösung der Antimonoxydverbindung wird mit Seignettesalz und überschüssigem Natriumbicarbonat, hierauf mit Stärkelösung versetzt. Dann läßt man unter Umrühren die Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zufließen.

Bestimmung von Antimonchlorid mittelst Jodkalium.[2])

a) Prinzip. Beim Vermischen von Antimonchlorid mit Jodkalium entsteht Antimonjodür, während gleichzeitig auf je 1 Atom Antimon 2 Atome Jod ausgeschieden werden (s. S. 260). Man kann also die Menge des Antimons berechnen, wenn man das freigewordene Jod mittelst Thiosulfat bestimmt.

b) Maßflüssigkeit. $^1/_{10}$-n-Natriumthiosulfat S. 113.

c) Indikator: Stärkelösung. (S. S. 115.)

d) Ausführung. Die verdünnte Lösung des Antimonchlorids wird in dem Kölbchen eines Chlordestillationsapparates (S. 137) mit reinem Jodkalium (in nicht zu großem Überschusse) versetzt. Das ausgeschiedene Jod destilliert man unter guter Abkühlung der Vorlage in eine verdünnte Jodkaliumlösung über und titriert dasselbe in dieser mit thioschwefelsaurem Natrium.

1) Vergl. Lutz, Z. anorg. **49.** 339.

2) Bestimmung von Antimonchlorid neben Chlorür: Weller, Ann. **213.** 364. — Betr. Ausführung ohne Destillation s. Kolb u. Formhals, Z. anorg. **58.** 189. 202. — Titration von Chlorür durch Permanganat: Petriccioli u. Reuter, Z. ang. **1901.** 1179.

Trennungen.

Antimon und Zinn. 1) Man oxydiert die Metalle oder ihre Schwefelverbindungen durch Erhitzen mit starker Salpetersäure, dampft ein, trocknet den Rückstand und schmilzt das so erhaltene Gemenge von Antimonsäure und Metazinnsäure in einem Silbertiegel mit überschüssigem, reinem Ätznatron. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt des Tiegels mit Wasser in ein Becherglas, setzt $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens an Alkohol vom spez. Gew. 0,833 zu, rührt gut um und läßt absitzen. Die Lösung enthält dann alles Zinn als zinnsaures Natrium, der ungelöste Rückstand dagegen alles Antimon als pyroantimonsaures Natrium. Das letztere wird auf ein Filter gebracht und mit einer Mischung von Alkohol (0,833 spez. Gew.) und Wasser (anfangs gleiche Volumina, schließlich 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser) ausgewaschen, bis im Filtrate durch Schwefelwasserstoffwasser kein Zinn mehr nachweisbar st. Den ausgewaschenen Rückstand löst man in Salzsäure unter Zusatz von Weinsäure und fällt das Antimon nach S. 261 als Schwefelverbindung. Aus der Lösung des zinnsauren Natriums fällt man das Zinn ebenfalls als Sulfid, nachdem vorher durch Erwärmen der Alkohol verjagt und die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt wurde.[1])

2) Die Schwefelverbindungen der Metalle (mit höchstens 0,3 g Metall) werden in Schwefel-Kalium oder -Natrium gelöst, die Lösung bringt man in einen konischen Kolben aus Jenaer Glas von ca. 500 ccm Inhalt, vermischt sie mit einer klaren konzentr. Lösung von 6 g reinstem Kalihydrat und 3 g Weinsäure, setzt dann einen Trichter auf und läßt durch diesen aus einer Meßpipette langsam 30-proz. H_2O_2 zufließen bis zur Entfärbung und hierauf nochmals das gleiche Volumen. Nun erhitzt man zum Sie-

---

1) S. hiezu Hampe, Ztg **18.** 1900. — Betr. elektrolyt. Trennung s. A. Fischer, Z. anorg. **42.** 388.

den, um die Oxydation zu vollenden, läßt etwas erkalten und gibt dann, wieder durch den Trichter, vorsichtig (starke Gasentwicklung!) allmählich eine heiße Lösung von 15 g reiner Oxalsäure hinzu; diese soll einerseits den Überschuß des Perhydrols zerstören, andererseits nachher die Fällung des Zinns verhindern. Schließlich kocht man ca. 10 Minuten und fällt aus der siedend heißen Lösung das Antimon durch einen raschen SH_2-Strom. Der Niederschlag wird nach S. 261 im Kohlensäurestrome geglüht. Das zinnhaltige Filtrat wird durch Eindampfen konzentriert, mit Ammoniak fast neutralisiert und das Zinn nach S. 252 elektrolytisch gefällt.[1])

Antimon und die Metalle der vierten, dritten, zweiten und ersten Gruppe. 1) Legierungen oder Schwefelverbindungen erwärmt man mit starker Salpetersäure, wodurch das Antimon in ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, die übrigen Metalle dagegen in Nitrate oder bei der Analyse von Schwefelverbindungen zum Teil in Sulfate verwandelt werden. Nach vollendeter Oxydation verdampft man zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure, filtriert und wäscht mit Wasser aus. Den ausgewaschenen Rückstand verwandelt man durch Glühen im unbedeckten Porzellantiegel in Antimontetroxyd.[2]) Im Filtrate trennt und bestimmt man die übrigen Metalle.

2) Sind dagegen andere Verbindungen (nicht Legierungen) der betreffenden Metalle zu analysieren, so fällt man Antimon mit den Metallen der vierten Gruppe aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und digeriert den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelammonium. (Vergl. übrigens S. 253.)

1) Prinzip von Clarke (News **21.** 124), Ausführung nach Henz, Z. anorg. **37.** 56, Anwendung eines Kolbens mit Trichter (statt Becherglas) nach H. Kiliani.

2) Bei Gegenwart von Blei, Kupfer und Wismut gilt das bei Zinn S. 253 Gesagte

Durch Zusatz von Salzsäure zu der Schwefelammoniumlösung wird Schwefelantimon gemengt mit viel Schwefel ausgeschieden. Diesen Niederschlag verwandelt man durch Glühen im Kohlensäurestrome direkt in wägbares Trisulfid oder man oxydiert ihn mit Salpetersäure und bestimmt das Antimon als Tetroxyd. Die Trennung der übrigen Metalle ergibt sich aus früheren Angaben.

Antimon, Zinn und die Metalle der vier ersten Gruppen. 1) Bei der Analyse von Legierungen scheidet man Antimon und Zinn zusammen mittelst Salpetersäure ab und benützt zu ihrer Trennung die S. 264 unter (1) aufgeführte Methode.

2) Andere Verbindungen (Nichtlegierungen) bringt man in salzsaure Lösung, trennt dann Antimon und Zinn zusammen von den übrigen Metallen ebenso wie oben für das Antimon allein angegeben wurde und behandelt das Gemenge von Schwefel-Zinn und -Antimon nach S. 264 2).

Beispiele von Antimonverbindungen:

Antimonoxyd [Antimonblüte, Weißspießglanzerz] ($Sb_2 O_3$), Antimonchlorür [Antimonbutter] ($Sb Cl_3$), Antimonoxychlorür [Algarotpulver], Antimontetroxyd ($Sb_2 O_4$), Antimonpentoxyd ($Sb_2 O_5$), pyroantimonsaures Kalium ($Sb_2 O_7 H_2 K_2 \cdot 6 H_2 O$), Antimonchlorid ($Sb Cl_5$), Grauspießglanzerz ($Sb_2 S_3$), Kermes ((Gemenge von Antimontrisulfid und Antimonoxyd), sulfoantimonsaures Natrium [Schlippe's Salz] ($Sb S_4 Na_3 \cdot 9 H_2 O$), Bournonit ($Sb_2 S_6 Pb_2 Cu_2$), Rotgiltigerz ($Sb S_3 Ag_3$) Brechweinstein ($2 C_4 H_4 O_6 K (Sb O) \cdot H_2 O$).

Legierungen. Letternmetall [Hartblei] Sb, Pb und Sn),[1]) Britanniametall (Sb, Sn), Weißguß (Sb, Pb, Sn, Cu).

Arsen. As.

(At. G. 75.)

Graues Metall (sp. G. 5,73).

1) Analyse s. Weil, Z. **23.** 348.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Beim Erhitzen von Arsenverbindungen mit Soda und Cyankalium auf Kohle in der Reduktionsflamme entwickelt sich ein unangenehmer knoblauchartiger Geruch (Arsendampf).

Bringt man eine kleine Menge Arsentrioxyd in eine kapillar ausgezogene Glasröhre (Fig. 34), legt einen Kohlensplitter vor, erhitzt dann diesen zum Glühen und hierauf die arsenige Säure, so daß die Dämpfe der letzteren über die glühende Kohle streichen, so bildet sich an dem oberen, kalten Teil der Röhre ein glänzender Spiegel von metallischem Arsen.

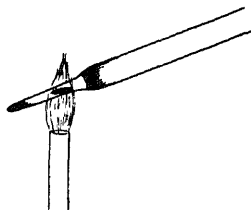
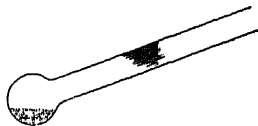
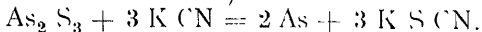



Fig. 34 Fig. 35.

Schwefelarsen liefert ebenfalls einen Arsenspiegel, wenn man es mit einem trockenen Gemenge von gleichen Teilen Cyankalium und kohlensaurem Natrium in einer Glasröhre mit Kugel (s. Fig. 35) zum Schmelzen erhitzt:[1])

$$As_2S_3 + 3\,KCN = 2\,As + 3\,KSCN.$$

auf nassem Wege:

Das Arsen bildet zwei Sauerstoffverbindungen, As_2O_3, Arsenigsäureanhydrid und As_2O_5, Arsensäureanhydrid.

---

1) Ein Teil des Arsens bleibt hiebei jedoch als sulfarsensaures Alkali zurück. — Ist dem Schwefelarsen eine größere Menge Schwefel beigemengt, so erhält man überhaupt keinen Spiegel. S. übrigens W. Fresenius, Z. **20.** 522.

a) Reaktionen der arsenigen Säure:

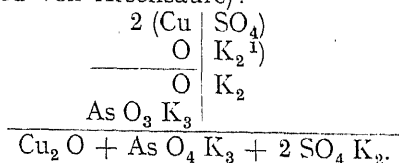
Die festen Alkalisalze leiten sich ab von der metarsenigen Säure $As\,O_2\,H$; in wäßriger Lösung reagieren sie aber vielfach als saure arsenigsaure Salze z. B. $As\,O_3\,H_2\,K$.

Salpetersaures Silber erzeugt in einer genau neutralisierten Lösung der arsigen Säure einen gelben käsigen Niederschlag von arsenigsaurem Silber ($As\,O_3\,Ag_3$), löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

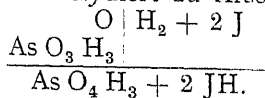
Magnesiamischung, erhalten durch Vermischen einer Lösung von Magnesiumsalz mit Salmiak und Ammoniak, fällt verdünnte arsenige Säure nicht (Unterschied von Arsensäure).

Schwefelsaures Kupfer. Versetzt man eine wäßrige Lösung der arsigen Säure mit schwefelsaurem Kupfer und fügt dann tropfenweise Ammoniak hinzu, so entsteht ein grüner flockiger Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer ($As\,O_3\,Cu\,H$), löslich in überschüssigem Ammoniak und in Säuren.

Fügt man dagegen zu einer mit überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung der arsenigen Säure 2—3 Tropfen Kupfervitriollösung, schüttelt um und erwärmt die so erhaltene klare, schwach blaue Flüssigkeit, so scheidet sich rotes Kupferoxydul ab (Unterschied von Arsensäure):

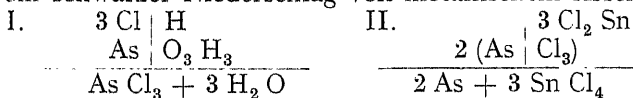
$$\begin{array}{r|l} 2\,(Cu & SO_4) \\ O & K_2{}^{1)}) \\ \hline O & K_2 \\ As\,O_3\,K_3 & \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Cu_2\,O + As\,O_4\,K_3 + 2\,SO_4\,K_2.} \end{array}$$

Jodlösung wird durch arsenige Säure entfärbt; die letztere wird hiebei oxydiert zu Arsensäure:

$$\begin{array}{r|l} O & H_2 + 2\,J \\ As\,O_3\,H_3 & \\ \hline \multicolumn{2}{c}{As\,O_4\,H_3 + 2\,JH.} \end{array}$$

---

1) Vergl. die Anm. S. 184.

Zinnchlorür. Versetzt man eine mit dem doppelten Volunen konzentrierter Salzsäure vermischte Lösung von Zinnchlorür mit arseniger Säure, so wird die Flüssigkeit rasch braun und nach kurzem Stehen bildet sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Arsen:

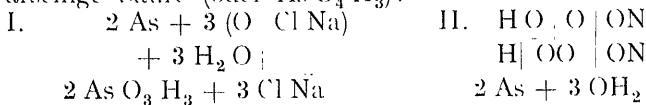
I. $$\begin{array}{r|l} 3\,Cl & H \\ As & O_3\,H_3 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{As\,Cl_3 + 3\,H_2O} \end{array}$$

II. $$\begin{array}{r|l} & 3\,Cl_2\,Sn \\ 2\,(As & Cl_3) \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,As + 3\,Sn\,Cl_4} \end{array}$$

(Arsenprobe von Bettendorf; Selen verhält sich ähnlich.)

Zink und Schwefelsäure. Bringt man eine geringe Menge arseniger Säure im Marshschen Apparate (S. 257) mit Zink und Schwefelsäure[1]) zusammen, so entsteht Arsenwasserstoffgas ($As\,H_3$), welches angezündet mit bläulicher Flamme brennt (es bildet sich hiebei arsenige Säure und Wasser). Wie der Antimonwasserstoff, so wird auch der Arsenwasserstoff durch Erhitzen zerlegt in Wasserstoffgas und Arsendampf. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanfläche, so bedeckt diese sich mit grauen oder schwarzen, g l ä n z e n d e n Flecken von metallischem Arsen, welche auf Zusatz von unterchlorigsaurem Natrium (I) (oder alkalischem Wasserstoffsuperoxyd) sowie beim Erwärmen mit Salpetersäure (II) v e r s c h w i n d e n. Es entsteht lösliche arsenige Säure (oder $As\,O_4\,H_3$):

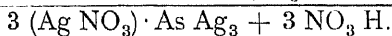
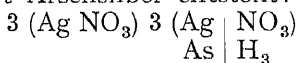
I. $$\begin{array}{l} 2\,As + 3\,(O\;\;Cl\,Na) \\ \quad + 3\,H_2O \\ \hline 2\,As\,O_3\,H_3 + 3\,Cl\,Na \end{array}$$

II. $$\begin{array}{l|l} HO\,.\,O & ON \\ H|\,OO & ON \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,As + 3\,OH_2} \end{array}$$

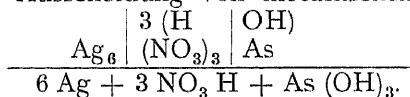
---

1) Vergl. die Anm. S. 257. — Bei der Untersuchung von Tapeten, Speisen, Leichenteilen etc. etc. auf Arsen, zerstört man zuerst die organ. Substanz durch Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (Fresenius u. Babo, Ann, **49.** 308) oder man erhitzt das betr. Material zunächst mit Salzsäure und Eisenchlorür in einer Retorte; das Arsen destilliert dann als Arsenchlorür über und kann im Marshschen Apparate nachgewiesen werden, je nach der vorhandenen Menge entweder direkt oder event. nach vorheriger Abscheidung als Sulfür und Oxydation des letzteren. — Ausführung: Beckurts, Arch. Pharm. **222.** 653. (Z. **24.** 482.) — R Fresenius und Hintz, Z. **27.** 179. — H. Fresenius, Z. **28.** 64. — Lockemann, Z. ang. **18.** 416. — Chapman u. Law, Z. ang. **20.** 67.

Fügt man zu der durch Erwärmen mit Salpetersäure erhaltenen Lösung einen Tropfen Silbernitrat und hält dann über die betreffende Stelle einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab, ohne die Porzellanfläche zu berühren,[1]) so entsteht auf letzterer entweder ein gelber Fleck von arsenigsaurem Silber, oder ein roter von arsensaurem Silber (Unterschied von Antimon). — Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Arsenwasserstoffgas ausströmt, so bildet sich hinter der erhitzten Stelle ein glänzender Ring von metallischem Arsen (Arsenspiegel), den man durch Erhitzen weitertreiben kann; dabei verflüchtigt sich das Metall, ohne vorher zu schmelzen (Unterschied von Antimon). Leitet man über den in der Röhre entstandenen Metallspiegel unter Erwärmen Schwefelwasserstoff, so entsteht gelbes Schwefelarsen. (Vergl. Antimon S. 258.)

Sehr geringe Mengen von arseniger Säure oder arsenigsauren Salzen lassen sich noch sicher erkennen, wenn man die zu prüfende Substanz in einem Proberöhrchen mit Zink und Schwefelsäure versetzt, die Öffnung des Röhrchens mit einem Baumwollenpfropf verschließt und dann ein mit konzentrierter Silbernitratlösung (1: 1) befeuchtetes Papier über die Öffnung hält: Das Papier färbt sich je nach der Menge des vorhandenen Arsens mehr oder minder rasch zitronengelb, indem eine gelbe Verbindung von Silbernitrat mit Arsensilber entsteht:

$$\frac{3\,(Ag\,NO_3)\ 3\,\left(\begin{array}{c|c} Ag & NO_3 \\ As & H_3 \end{array}\right)}{3\,(Ag\,NO_3)\cdot As\,Ag_3 + 3\,NO_3\,H.}$$

Auf Zusatz von Wasser wird der gelbe Fleck schwarz infolge der Ausscheidung von metallischem Silber:

$$\frac{\begin{array}{c|c|c} & 3\,(H & OH) \\ Ag_6 & (NO_3)_3 & As \end{array}}{6\,Ag + 3\,NO_3\,H + As\,(OH)_3.}$$

---

1) Die freien Säuren auf der Porzellanfläche ziehen hiebei gerade soviel Ammoniak an, als zu ihrer Neutralisation erforderlich ist.

Auch durch anhaltende Einwirkung von Arsenwasserstoff auf konz. salpetersaures Silber erhält man schwarze Flecken von metallischem Silber. (Antimonwasserstoff verhält sich übrigens ähnlich.)[1]

Schwefelwasserstoff[2]) fällt Arsen aus rein wäßriger Lösung nicht, sondern färbt die Flüssigkeit nur gelb unter Bildung von löslichem[3]) (kolloidalem) Arsentrisulfid ($As_2 S_3$), welches sich als gelber flockiger Niederschlag zum Teil ausscheidet, wenn man zu der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit Salzsäure oder die Lösung eines Alkalisalzes setzt. Eine vollständige Fällung durch Schwefelwasserstoff findet statt, wenn man in die mit Salzsäure versetzte Lösung der arsenigen Säure anhaltend Schwefelwasserstoffgas einleitet. — Das Arsentrisulfid löst sich in farblosem und in gelbem Schwefelammonium, in ersterem als sulfarsenigsaures Ammonium ($As S_3 (NH_4)_3$, in letzterem als sulfarsensaures Ammonium ($As S_4 (NH_4)_3$); es löst sich ferner in Kalilauge, in Ammoniak und in kohlensaurem Ammoniak, wobei einerseits sulfarsenigsaures, andererseits arsenigsaures Alkali entsteht. Aus allen diesen Lösungen wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure Schwefelarsen gefällt. (Betreffs der stattfindenden Prozesse s. die Formeln bei Zinn und Antimon.) — Auch durch warme Salpetersäure sowie durch Königswasser wird das Arsentrisulfid aufgelöst unter Bildung von arseniger Säure und Arsen-

1) Gutzeit, Pharm. Ztg **1879.** 263. — Poleck u. Thümel, B. **16.** 2438. — Anwendung von $Hg Cl_2$: Sanger u. Black, Z. anorg. **58.** 121.

2) Der in üblicher Weise aus Schwefeleisen und Salzsäure dargestellte Schwefelwasserstoff kann durch Arsenwasserstoff verunreinigt sein. Für gerichtliche Analysen ist deshalb das Gas zu reinigen, indem man es (nach Trocknung mittelst Chlorcalcium) über wenig festes Jod leitet und dann mit Wasser wäscht (Jacobsen, B. **20.** 1999), oder man entwickelt das Gas aus Schwefelkalium oder Schwefelbarium durch reine arsenfreie Salzsäure. — S. hiezu R. Fresenius, Z. **26.** 339. — Winkler, Z. **27.** 26.

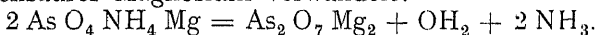
3) Schulze, J. pr. (2) **25.** 431.

säure; in Salzsäure ist dasselbe unlöslich (Unterschied von Zinn und Antimon). Beim Kochen mit saurem schwefligsaurem Kalium löst sich das Arsentrisulfid unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Ausscheidung von Schwefel.[1])

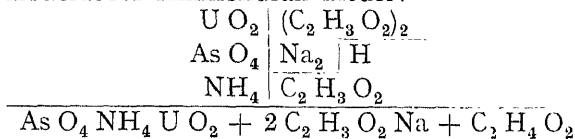
b) Reaktionen der Arsensäure:

Gipslösung. S. Seite 74.

Magnesiamischung erhalten durch Vermischen eines Magnesiumsalzes mit Salmiak und Ammoniak, fällt weißes, krystallinisches, arsensaures Ammonmagnesium ($AsO_4NH_4Mg \cdot 6H_2O$), löslich in 15293 T. kalten Wassers, noch weniger löslich in ammoniakhaltigem Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, aus der sauren Lösung wieder fällbar durch Ammoniak. Der Niederschlag verliert bei 102—105° sein Krystallwasser vollständig;[2]) durch schwaches Glühen wird er in pyroarsensaures Magnesium verwandelt:

$$2\,AsO_4NH_4Mg = As_2O_7Mg_2 + OH_2 + 2\,NH_3.$$

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung eines arsensauren Alkalis einen gelblich weißen, flockigen Niederschlag, arsensaures Eisenoxyd von wechselnder Zusammensetzung[3]) unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren.

Essigsaures Uran [$(C_2H_3O_2)_2UO_2$][4]): blaß gelblichgrüner, schleimiger Niederschlag von arsensaurem Uran ($AsO_4HUO_2 \cdot 4H_2O$), sehr schwer löslich in Wasser und in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren. Bei Gegenwart von essigsaurem Ammoniak fällt alles Arsen als arsensaures Ammonuran nieder:

$$\begin{array}{r|ll} UO_2 & (C_2H_3O_2)_2 & \\ AsO_4 & Na_2 & H \\ NH_4 & C_2H_3O_2 & \\ \hline \end{array}$$
$$AsO_4NH_4UO_2 + 2\,C_2H_3O_2Na + C_2H_4O_2$$

1) Bunsen, Ann. **106.** 8.
2) Bunsen, Ann **192.** 314.
3) S. Metzke, Z. anorg. **19.** 457.
4) Betreffs der Formeln der Uransalze s. S. 184.

unlöslich in Essigsäure, löslich in Mineralsäuren. Bei schwachem Glühen des Niederschlages entsteht pyroarsensaures Uran ($As_2 O_7 (U O_2)_2$).

Salpetersaures Silber in neutraler Lösung roter, krystallinischer Niederschlag von arsensaurem Silber ($As O_4 Ag_3$), leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

Schwefelsaures Kupfer: bläulichgrüner Niederschlag von arsensaurem Kupfer ($As O_4 H Cu$), löslich in Ammoniak und in Säuren.

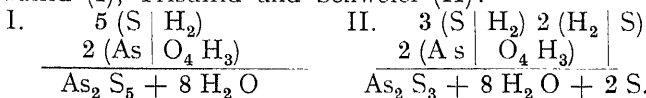
Molybdänsaures Ammoniak:[1]) in der Kälte keine Reaktion; beim Erhitzen mit viel Reagens Ausscheidung von gelbem krystallinischem arsenmolybdänsaurem Ammonium $As O_4 (Mo O_3)_{12} (NH_4)_3$, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak, wieder fällbar aus dieser Lösung durch Salpetersäure. Die Gegenwart von viel Salzsäure oder Chlormetall beeinträchtigt die Abscheidung.

Zink und Schwefelsäure: wie bei arseniger Säure.

Zinnchlorür. Durch eine mit dem mehrfachen Volumen konz. Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung wird die Arsensäure in der Kälte nur langsam reduziert; beim Erhitzen erfolgt rasch Ausscheidung von Arsen (vergl. S. 269).

Schwefelwasserstoff fällt aus schwach salzsaurer Lösung der Arsensäure ein Gemenge von Arsenpentasulfid (I), Trisulfid und Schwefel (II):

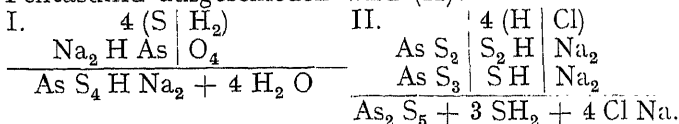
I. $5\,(S \mid H_2)$
$2\,(As \mid O_4 H_3)$
$As_2 S_5 + 8 H_2 O$

II. $3\,(S \mid H_2)\ 2\,(H_2 \mid S)$
$2\,(As \mid O_4 H_3)$
$As_2 S_3 + 8 H_2 O + 2 S.$

Leitet man dagegen in die stark salzsaure Arsensäurelösung einen raschen Schwefelwasserstrom, so

1) Das Reagens wird bereitet, indem man 150 g verriebenes kryst. Salz in 1 Liter Wasser löst und diese Flüssigkeit in 1 Liter reiner Salpetersäure (sp. G. 1,2) gießt. Das fertige Reagens enthält also neben saurem molybdänsaurem Ammon immer freie Salpetersäure und wahrscheinlich auch Molybdänsäure.

fällt nur gelbes Pentasulfid aus.[1] Das Arsenpentasulfid löst sich in ähnlicher Weise wie das Trisulfid in Kalilauge, Ammoniak[2], kohlensaurem Ammoniak, Salpetersäure, Königswasser, saurem schwefligsaurem Kalium; es ist ebenso wie jenes unlöslich in Salzsäure. — Neutrale arsensaure Alkalien werden beim Sättigen ihrer Lösung mit Schwefelwasserstoff in lösliche Sulfosalze verwandelt (I), aus welchen durch Zusatz einer Säure Pentasulfid ausgeschieden wird (II):

I. $$\frac{\begin{array}{r|l} 4\,(S & H_2) \\ Na_2\,H\,As & O_4 \end{array}}{As\,S_4\,H\,Na_2 + 4\,H_2\,O}$$

II. $$\frac{\begin{array}{r|c|l} & 4\,(H & Cl) \\ As\,S_2 & S_2\,H & Na_2 \\ As\,S_3 & S\,H & Na_2 \end{array}}{As_2\,S_5 + 3\,SH_2 + 4\,Cl\,Na.}$$

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Arsenpentasulfid ($As_2\,S_5$), Arsentrisulfid ($As_2\,S_3$), arsensaures Ammonmagnesium ($As\,O_4\,NH_4\,Mg$), pyroarsensaures Magnesium ($As_2\,O_7\,Mg_2$), pyroarsensaures Uran ($As_2\,O_7\,(U\,O_2)_2$).

Arsenpentasulfid ($As_2\,S_5$). Man vermischt die Lösung, welche alles Arsen als Arsensäure[3] enthalten muß, in einem konischen Kolben unter Eiskühlung mit der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure, leitet einen raschen Schwefelwasserstoffstrom bis zur Sättigung ein, läßt dann (unter Verschluß) ca. 2 Stunden stehen und filtriert auf ein bei 105⁰ getrocknetes gewogenes Filter (oder Goochtiegel). Man entfernt durch Wasser die Säure, durch heißen Alkohol die beigemengte Spur von Schwefel, trocknet bei 105⁰ und wägt.[4]

Arsentrisulfid ($As_2\,S_3$). Wenn nur arsenige Säure oder Arsenchlorür vorliegt, so kann man das Arsen aus

---

1) Neher, Z. **32.** 45.

2) Nach Mc Cay, B. **32.** 2471, bildet sich hiebei sulfoxyarsensaures Salz: $As\,O_3\,SK_3$ oder $As\,O_3\,S\,(NH_4)_3$. — S. auch Weinland u. Lehmann, Z. anorg. **26.** 322. — Mc Cay, ibid. **29.** 36.

3) Arsenige Säure kann durch Erhitzen der Lösung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Arsensäure verwandelt werden.

4) Neher, Z. **32.** 45.

der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte[1]) vollständig als Trisulfid fällen. Nach beendigter Fällung verjagt man den Überschuß des Schwefelwasserstoffs durch Einleiten von Kohlensäure, filtriert auf ein gewogenes Filter, wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol aus, trocknet bei 105° und wägt.

Arsensaures Ammonmagnesium ($As\,O_4\,NH_4\,Mg$). Die Lösung, welche sämtliches Arsen als Arsensäure enthalten muß, wird zuerst mit überschüssigem Ammoniak, dann mit Magnesiamischung[2]) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Man dekantiert nun, spült den Niederschlag mit Hilfe des Filtrates auf ein gewogenes Filter und wäscht ihn mit einer möglichst kleinen Quantität einer Mischung von 3 T. Wasser und 1 T. (gewöhnl.) Ammoniak aus. Der Niederschlag wird bei 105° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Noch zweckmäßiger ist es, den Niederschlag in **pyroarsensaures Magnesium** ($As_2\,O_7\,Mg_2$) überzuführen. Zu diesem Zwecke bringt man den getrockneten Niederschlag, getrennt vom Filter, in einen gewogenen Porzellantiegel, befeuchtet ihn mit Salpetersäure, trocknet bei 100°, erhitzt dann vorsichtig bei aufgelegtem Deckel, glüht schließlich 10 Minuten (am besten in einem Sauerstoffstrome im Roseschen Tiegel) und wägt nach dem Erkalten.[3]) Das Filter wird mit einer Lösung von Ammoniumnitrat befeuchtet, getrocknet, in einem Porzellantiegel verbrannt und der schwach geglühte Rückstand gewogen.

1) Bunsen. Ann. **192.** 320.

2) 110 g kryst. Chlormagnesium und 140 g Salmiak werden in 1300 g Wasser gelöst und 700 g Ammonflüssigkeit (0,96 sp. G.) zugesetzt. Bei Anwendung von Magnesiumsulfat an Stelle des Chlormagnesiums scheidet sich mit dem durch die Mischung zu fällenden Niederschlage leicht auch basisch schwefelsaures Magnesium aus.

3) Reichel, Z. **20.** 89. — S. auch Friedheim u. Michaelis, Z. **34.** 505. (Anwendung des Goochschen Tiegels.)

Massanalytische Bestimmung.[1])

Bestimmung der arsenigen Säure durch Jodlösung.[2])

a) Prinzip. Arsenige Säure wird durch Jod zu Arsensäure oxydiert (s. S. 268), vollständig aber nur bei Gegenwart von Alkalibicarbonat.

b) Maßflüssigkeit. Jodlösung (s. S. 263). Zur Titerstellung kann auch reinstes, sublimiertes As_2O_3 (wie bei der „Ausführung") benützt werden.

c) Indikator. Stärkelösung (s. S. 115).

d) Ausführung. Man neutralisiert die Lösung, falls sie sauer ist, mit reinem kohlensaurem Natrium, falls sie freies Alkali enthält, mit reiner Salzsäure, fügt überschüssiges Natriumbicarbonat und Stärkelösung hinzu und läßt die Jodlösung in der Kälte bis zur bleibenden Blaufärbung zufließen.

Bestimmung der Arsensäure durch Uranlösung.[3])

a) Prinzip. Arsensäure wird in essigsaurer Lösung durch Urannitrat vollständig gefällt als arsensaures Uran (s. S. 272).

b) Maßflüssigkeit. Man löst ca. 30 g krystallisiertes Urannitrat in einem Literkolben in möglichst wenig Salpetersäure und verdünnt auf 1000 ccm. Behufs der Urprüfung dieser Lösung wägt man reines Arsentrioxyd genau ab, führt es durch Erhitzen mit starker Salpetersäure in Arsensäure über und verfährt dann wie unten bei der Ausführung angegeben ist.

c) Indikator: Ferrocyankalium, welches mit Uranlösung einen braunen Niederschlag von Uranferrocyanid gibt (Tüpfelanalyse).

---

1) Kolorimetr. Best.: Treadwell. quantit. Analyse **1907.** 155.

2) Mohr, Titrirmethoden. — Anwendung der Methode auf Schwefelarsen: Szarvasy, B. **29.** 2900. — Bestg. mittelst Permanganat: Vanino, **4.** Z. 3 426. — Kühling, B. **34.** 404. — Mörner, Z. **41.** 397. — Fällung durch unterphosphorige Säure u. jodometr. Bestg. des Niederschlages: Engel u. Bernard, C. r. **122.** 390.

3) Bödeker, Ann. **117.** 195. — Brügelmann, Z. **16.** 16.

d) A u s f ü h r u n g. Zu der Lösung der Arsensäure oder des arsensauren Salzes setzt man tropfenweise Natronhydrat oder Ammoniak, bis dieselbe gerade deutlich alkalisch reagiert, dann Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion. Hierauf läßt man zu der kalten Flüssigkeit Uranlösung zufließen, bis der größte Teil der Arsensäure ausgefällt ist, erhitzt dann einige Minuten zum Kochen und fährt mit dem Zusatze der Uranlösung fort, bis ein Tropfen der trüben Flüssigkeit, auf einer Porzellanplatte mit verdünnter Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht, deutlich braun wird.

Trennungen.

Arsen und Antimon. [1]) 1) Arsenige Säure wird durch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure in Arsenchlorür verwandelt, welches leicht abdestilliert werden kann. Auf dieser Grundlage beruht folgende Methode: [2]) Sauerstoff-Verbindungen der beiden Metalle werden direkt in konz. Salzsäure gelöst, Schwefelverbindungen dagegen zuerst mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydiert und nach Verjagung des überschüssigen Chlors ebenfalls in konzentriert salzsaure Lösung gebracht. Diese vermischt man in einem Kolben (A) von ca. 500 ccm Inhalt falls Arsensäure vorhanden ist, behufs deren Reduktion mit 25 g Ammoniumferrosulfat; A wird hierauf (in schräger Stellung) einerseits mit einem größeren Kolben verbunden, in welchem man aus Kochsalz und arsenfreier, konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoffgas entwickelt, andererseits mit einer Vorlage (B) (Kolben von ca. $^3/_4$ Liter Inhalt), in welche ca. 200 ccm Wasser gebracht wurden. Diese Vorlage ist während der ganzen Destillation gut mit Eis zu kühlen; das Gas, welches aus ihr entweicht, läßt man noch durch Wasser streichen. Man sättigt zunächst die Metallösung sowie den Inhalt der Vorlage mit Chlorwasserstoffgas, erhitzt

1) S. auch Piloty u. Stock, B. **30.** 1649.

2) E. Fischer, Ann. **208.** 182. — Hufschmidt, B. **17.** 2245. — Classen u. Ludwig, B. **18.** 1110. — S. auch Rohmer, B. **34.** 33.

dann A und destilliert in lebhaftem Chlorwasserstoffstrome, bis die Flüssigkeit in A nur mehr ein kleines Volumen (circa 50 ccm) einnimmt. B enthält dann sämtliches Arsen, welches als Trisulfid gefällt wird. Die in A verbliebene Antimonlösung wird mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und das Antimon als Trisulfid bestimmt.

2) Man löst die Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen der Metalle in Kalilauge, sättigt unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit Chlorgas,[1]) fügt behufs Zersetzung des gebildeten Chlorats mit einer Pipette tropfenweise überschüssige konz. Salzsäure hinzu, dampft auf die Hälfte des Volumens ein, ersetzt das Verdampfte durch ein gleiches Volumen konz. Salzsäure, verdampft nochmals, um alles Chlor zu entfernen, verbringt jetzt die Lösung in einen Erlenmeyerkolben und vermischt sie unter guter Eiskühlung mit der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure. Dann fällt man das Arsen nach S. 274 als $As_2 S_5$. Das Filtrat wird mit Wasser stark verdünnt und neuerdings mit Schwefelwasserstoff gesättigt, um das Antimon zu fällen und schließlich nach S. 261 (2) zur Wägung zu bringen.[2])

3) Die Lösung wird mit einer genügenden Menge von Weinsäure (vergl. S. 256) und überschüssigem Ammoniak, dann unter Umrühren mit Magnesiamischung (S. 275) versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag ($\dot{A}s\, O_4\, NH_4\, Mg$) kann durch basisches Magnesiumsalz verunreinigt sein, er wird deshalb nach dem Filtrieren und Auswaschen in Salzsäure gelöst und abermals durch Ammoniak gefällt. Das erste Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und das Antimon nach S. 260 durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Arsen und Zinn. 1) Arsen wird nach S. 277 (1) im Chlorwasserstoffstrome abdestilliert, Zinn im Rückstande bestimmt.

---

1) Bereitung aus $Cl\, O_3\, Na$ od. $Mn\, O_4\, K$ mittelst Salzsäure: Graebe. B. **35.** 43.

2) Neher, Z. **32.** 45. — S. auch Bunsen, Ann. **192.** 317.

2) Man scheidet genau nach S. 278 (2) zuerst das Arsen als Pentasulfid ab, dann fällt man im stark verdünnten Filtrate das Zinn ebenfalls durch Schwefelwasserstoff.

3) Man digeriert das durch Oxydation der Metalle oder der Sulfide erhaltene Gemenge von Arsensäure und Zinnsäure mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium, fällt dann aus der klaren Lösung das Arsen als arsensaures Ammonmagnesium und aus dem Filtrate durch Ansäuern mit Salzsäure das Zinn als Sulfid.

Arsen, Antimon und Zinn. I. Qualitativer Nachweis.[1]) Man scheidet die drei Metalle als Schwefelverbindungen ab[2]) und erwärmt den ausgewaschenen Niederschlag schwach mit kohlensaurem Ammoniak. Die Lösung ist auf Arsen zu prüfen (Zusatz von ClH, wodurch Fällung von $As_2 S_3$, das oxydiert und weiter identifiziert wird); den ungelösten Rückstand kocht man mit konzentrierter Salzsäure; die (vom etwa ausgeschiedenen Schwefel abfiltrierte) salzsaure Lösung wird auf Platin mit Zink zusammengebracht und eine hiedurch erhaltene Ausscheidung nach S. 256 und 247 auf Antimon und Zinn geprüft.

II. Quantitative Trennung. 1) Die drei Metalle oder ihre Schwefelverbindungen werden durch Oxydation mit starker Salpetersäure in Oxyde verwandelt und letztere mit Ätznatron im Silbertiegel geschmolzen. Das hiedurch entstandene antimonsaure Natrium trennt man nach S. 264 von den übrigen Natriumsalzen; das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, wodurch sich eine Verbindung von Zinnsäure mit Arsensäure ausscheidet: Die trübe Flüssigkeit wird in der Wärme anhaltend mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das so erhaltene Gemenge von Schwefelzinn und

1) Vergl. d. Anm. S. 62 und 244.

2) Die völlige Fällung des Arsens erfordert längeres Einleiten von SH_2 in die ziemlich saure und heiße Lösung.

Schwefelarsen nach dem Abfiltrieren und Auswaschen nach S. 278 (2) behandelt.[1])

2) Man destilliert das Arsen nach S. 277 im Chlorwasserstoffstrome ab, im Rückstande sind Antimon und Zinn nach S. 264 zu trennen.

Arsen und die Metalle der vierten Gruppe. Sämtliche Metalle werden aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Arsen von den übrigen durch Behandlung des Niederschlages mit Schwefelammonium getrennt.[2])

Arsen und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. Man fällt das Arsen aus heißer mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Soll neben Alkalien lediglich Arsen bestimmt werden, so kann man es nach vollständiger Überführung in Arsensäure aus ammoniakalischer Lösung als arsensaures Ammonmagnesium abscheiden.

Arsen, Antimon, Zinn und die Metalle der vierten, dritten, zweiten und ersten Gruppe. Man fällt die Metalle der fünften mit denen der vierten Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und trennt sie, wie oben angegeben. Im Filtrate trennt und bestimmt man die übrigen Metalle nach früheren Angaben.[3])

Beispiele[4]) von Arsenverbindungen.

Realgar ($As_2 S_2$), Operment [Auripigment] ($As_2 S_3$), weißer Arsenik ($As_2 O_3$), Arsensäure ($As O_4 H_3$), Arsenkies (As Fe S), Pharmakolith ($As O_4 H Ca \cdot 2H_2 O$), Kobaltblüte ($(As O_4)_2 Co_3 \cdot 8 H_2 O$), Mimetesit

1) S. auch Hampe, Ztg. **18.** 1900.

2) Sollte Kupfer zugegen sein, so verwendet man möglichst farbloses Schwefelnatrium (s. S. 194 u. 253.)

3) Trennung mittelst Oxalsäure: Luckow, Z. **26.** 9. — S. auch De Koninck, M. scient. [4] **9.** 88.

4) Natürliches Arsen heißt „Scherbenkobalt“ od. „Fliegenstein“.

[$(As\,O_4)_3\,Cl\,Pb_5$], Nickelin (As Ni), Arsennickelkies (As Ni S), Weißnickelkies ($As_2\,Ni$), Tesseralkies ($As_3\,Co$), Speisekobalt ($As_2\,Co$), Glanzkobalt (As Co S) usw.

Platin. Pt.

(At. G. 194,8.)

Zinnweißes Metall (sp. G. 21,5) (Schmp. 1760⁰.)

Reaktionen

auf nassem Wege:

Das als „Platinchlorid" bezeichnete Reagens enthält $Pt\,Cl_6\,H_2$.

Natronlauge erzeugt in Platinchlorid keinen Niederschlag.

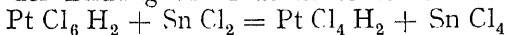
Kohlensaures Natrium: Ebenso.

Salpetersaures Kalium, in geringer Menge zugesetzt, fällt in konzentrierter Lösung gelbes, kristallinisches Kaliumplatinchlorid, $Pt\,Cl_6\,K_2$.

Chlorammonium: gelber, kristallinischer Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid, $Pt\,Cl_6\,(NH_4)_2$.

Jodkalium, zu einer verdünnten Platinchloridlösung gesetzt, färbt dieselbe dunkelrot, beim Erhitzen entsteht ein dunkler Niederschlag unter Freiwerden von Jod.

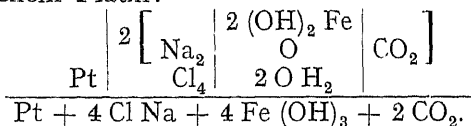
Zinnchlorür erzeugt eine dunkelbraunrote Färbung infolge der Bildung von Platinchlorürchlorwasserstoff:

$$Pt\,Cl_6\,H_2 + Sn\,Cl_2 = Pt\,Cl_4\,H_2 + Sn\,Cl_4$$

Schwefelwasserstoff, in eine kalte Platinchloridlösung geleitet, färbt dieselbe braun; nach einiger Zeit scheidet sich schwarzbraunes Platinsulfid ($Pt\,S_2$) ab. Beim Erhitzen der Lösung entsteht der Niederschlag sogleich. Derselbe ist unlöslich in Salzsäure und in Salpetersäure, löslich dagegen in Königswasser und in Schwefelammonium, aus der Lösung in Schwefelammonium wieder fällbar durch Säuren.

Schwefelammonium fällt ebenfalls Platinsulfid, löslich im Überschusse.

Eisenoxydulsalze (Eisenvitriol oder Eisenchlorür) reduzieren bei Gegenwart freier Mineralsäuren Platinchlorid nicht (Unterschied zwischen Platin und Gold). Versetzt man aber Platinchlorid mit kohlensaurem Natrium und dann mit Eisenvitriol und erwärmt die Mischung, so wird der anfangs gebildete braune Niederschlag (Eisenoxydulhydrat, gemengt mit Oxydhydrat) schwarz infolge der Ausscheidung von metallischem Platin:

$$\begin{array}{c|c|c|c} & 2\Big[\; & 2\,(OH)_2\,Fe & \Big] \\ & Na_2 & O & CO_2 \\ Pt & Cl_4 & 2\,O\,H_2 & \\ \hline \end{array}$$

$$Pt + 4\,Cl\,Na + 4\,Fe\,(OH)_3 + 2\,CO_2.$$

Beim Behandeln des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure bleibt reines Platin zurück.

Zink fällt ebenfalls metallisches Platin.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Metallisches Platin, welches man erhält

1) durch Glühen von Platinsalmiak oder Platinsulfid,
2) durch Reduktion eines löslichen Platinsalzes mittelst Zink oder Eisenvitriol,
3) durch Elektrolyse.

ad 1) Abscheidung des Platins als Platinsalmiak:

Man konzentriert die saure Lösung, neutralisiert sie, wenn sehr viele freie Säure vorhanden ist, annähernd mit Ammoniak und setzt von einer heiß gesättigten Lösung von Chlorammonium soviel hinzu, daß beim Erkalten auch etwas Chlorammonium auskrystallisiert. Nach einiger Zeit filtriert man und wäscht den Niederschlag, der aus Platinsalmiak und etwas Chlorammonium besteht, mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium aus. Der getrocknete Niederschlag hinterläßt bei vorsichtigem Glühen metallisches Platin. [1])

1) Rose, Anal. Ch. 6. Aufl. II. 223. — Anwendung von Oxalsäure beim Glühen s. S. 61.

Abscheidung des Platins als Sulfid:

Man sättigt die saure Lösung in der Hitze anhaltend mit Schwefelwasserstoff, filtriert ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, trocknet und glüht ihn.

ad 2) Reduktion mittelst Zink:

Die salzsaure Lösung wird mit reinem Zink versetzt, der erhaltene Metallschwamm nach vollendeter Ausfällung mit Salzsäure erwärmt, aufs Filter gebracht, ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Reduktion mittelst Eisenvitriol:

Man setzt zu der Lösung überschüssiges kohlensaures Natrium und Eisenvitriollösung, erhitzt einige Zeit zum Kochen, fügt dann überschüssige Salzsäure hinzu, erwärmt wieder, filtriert ab, wäscht das metallische Platin aus, trocknet, glüht und wägt es.

ad 3) Abscheidung durch Elektrolyse:

Verwendbar sind Platinchlorid und dessen Verbindungen mit Chloralkalien. Die Menge des zu fällenden Metalls kann bis 0,4 g betragen. Die Flüssigkeit wird nach Zusatz von 2 Volumprozent verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) unter Erwärmen mit $ND_{100} = 0{,}01—0{,}03$ A innerhalb circa 5 Stunden elektrolysiert. Hiebei steigt die Elektrodenspannung für 0,03 A von anfänglich 1,05 auf 1,7 Volt. Die Flüssigkeit riecht stets chlorähnlich, doch ist eine Auflösung von Platin an der Anode nicht zu konstatieren. Der Niederschlag ist grau und kann *nach* Stromunterbrechung ausgewaschen werden. Die Vollständigkeit der Fällung kann man nur dadurch sicher ermitteln, daß man nach Wägung der gewaschenen und bei 100⁰ getrockneten Schale die Flüssigkeit in derselben nochmals elektrolysiert und untersucht, ob dabei keine Gewichtszunahme mehr eintritt. Eine Entfernung des Niederschlages ist nicht notwendig, man poliert ihn nur durch Reiben mit Seesand und Wasser.

Zu hohe Stromdichten veranlassen die Abscheidung pulverigen Platins.[1])

Trennungen.

Platin und Arsen, Antimon, Zinn. Die fein zerteilten Legierungen oder die Schwefelmetalle werden in einem Strome von trockenem Chlorgas erhitzt. Arsen, Antimon und Zinn werden hiedurch als Chlorverbindungen verflüchtigt; das Platin bleibt zurück.[2])

Platin und die Metalle der vierten Gruppe.[3]) 1) Legierungen werden fein zerteilt oder zu dünnen Blechen ausgewalzt, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt oder mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen. In beiden Fällen werden die Metalle der vierten Gruppe in Sulfate verwandelt, während das Platin unverändert bleibt.

2) Aus Lösungen kann man, bei Abwesenheit von Silber-, Blei- oder Quecksilberoxydul-Salzen, das Platin nach S. 282 als Platinsalmiak abscheiden. Der letztere muß dann durch Auswaschen mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung vollständig von den übrigen Metallen befreit werden.

Platin und die Metalle der dritten und zweiten Gruppe. Das Platin wird entweder aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas als Sulfid oder aus nahezu neutralisierter Lösung durch Chlorammonium als Platinsalmiak (s. S. 282) abgeschieden.

Platin und die Metalle der ersten Gruppe. Man verdampft die salzsaure Lösung, glüht den Rückstand schwach, aber anhaltend bis zur völligen Zersetzung der Platinverbindungen und laugt die geglühte Masse

---

1) E. L. M. — Classen und Halberstadt, B. **17.** 2477. — Anwendung auf $PtCl_6K_2$: Schumm, Z. **40.** 385.

2) Trennung für qualitative Zwecke nach gleichem Prinzip: R. Fresenius, Z. **25.** 200 u. Koninck-Lecremier, Z. **27.** 462.

3) Trennungen mittelst Hydrazin: Jannasch u. Stephan, B. **37.** 1980.

aus: die Alkalien lösen sich als Chloride, während das Platin als Metall zurückbleibt.[1])

Platin und die Platinmetalle. Das in der Natur vorkommende Platin, das sog. Platinerz, enthält neben etwas Eisen, Kupfer und Gold immer noch die seltenen Metalle **Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium** und **Osmium**, welche man eben wegen dieses Vorkommens kurzweg als Platinmetalle bezeichnet; über deren Nachweis und Trennung s. besonders Mylius u. Foerster, B. **25.** 665. -- Mylius u. Dietz, B. **31.** 3187.

Gold. Au.

(At. G. 197,2.)

Gelbes Metall (sp. G. 19,3) (Schmp. 1063^0).

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Mit Soda oder Borax auf Kohle erhitzt liefern die Goldverbindungen gelbe, glänzende, duktileMetallflitter;

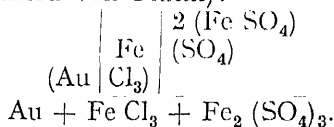
auf nassem Wege:

Kalilauge, in geringer Menge angewendet, fällt aus der Lösung des Goldchlorids ($Au\,Cl_3$) rotbraunes amorphes Goldhydroxyd, $Au\,(OH)_3$,[2]) löslich im Überschusse des Fällungsmittels als „Aurat" [$Au\,(OH)_2\,(OK)$ oder $Au\,O\,(OK)$].

Ammoniak: schmutziggelber Niederschlag von Knallgold, welches nach dem Trocknen durch Stoß oder Erhitzen sehr heftig explodiert.

Eisenoxydulsalze fällen schon in der Kälte und bei Gegenwart freier Mineralsäuren metallisches Gold (Unterschied von Platin):

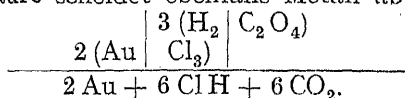
$$\begin{array}{r|c|l} & & 2\,(Fe\,SO_4) \\ & Fe & (SO_4) \\ (Au & Cl_3) & \end{array}$$

$$Au + Fe\,Cl_3 + Fe_2\,(SO_4)_3.$$

1) Verarbeitung der „Platinrückstände": Knösel, B. **6.** 1159. — Duvillier, C. r. **84.** 444. — Precht, Z. **18.** 510. — Berthold, Z. ang. **1901.** 621. — Fällung mittelst Mg-Band: Atterberg, Ztg. **22.** 538.

2) Zusammensetzung des Goldhydroxyds: Schottländer, Ann. **217.** 340. — Darstellung: Krüss, B. **19.** 2546.

Oxalsäure scheidet ebenfalls Metall ab:

$$\begin{array}{r|c|l} & 3\,(H_2 & C_2\,O_4) \\ 2\,(Au & Cl_3) & \\ \hline \end{array}$$

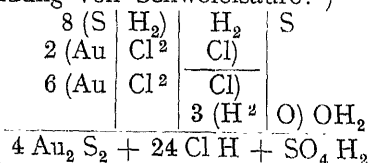
$$2\,Au + 6\,Cl\,H + 6\,CO_2.$$

Die Fällung erfolgt langsam, aber vollständig, Erhitzen beschleunigt dieselbe. Gegenwart von viel freier Salzsäure verhindert die Reduktion.

Zink, Eisen, Kupfer scheiden ebenfalls metallisches Gold ab.

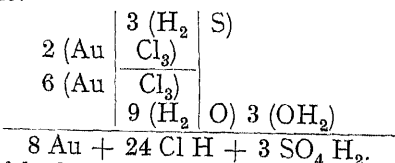
Zinnchlorür erzeugt selbst bei sehr großer Verdünnung eine purpurrote Färbung oder einen purpurroten Niederschlag (Goldpurpur), wahrscheinlich ein Gemenge von feinverteiltem Gold und Zinndioxyd.

Schwefelwasserstoff in eine k a l t e Goldchloridlösung geleitet, fällt schwarzes Schwefelgold unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure:[1]

$$\begin{array}{r|c|c|l} 8\,(S & H_2) & H_2 & S \\ 2\,(Au & Cl^2 & Cl) & \\ \cline{3-3} 6\,(Au & Cl^2 & Cl) & \\ & & 3\,(H^2 & O)\,OH_2 \\ \hline \end{array}$$

$$4\,Au_2\,S_2 + 24\,Cl\,H + SO_4\,H_2.$$

Aus einer h e i ß e n Lösung wird dagegen metallisches Gold gefällt:

$$\begin{array}{r|c|l} & 3\,(H_2 & S) \\ 2\,(Au & Cl_3) & \\ \cline{2-2} 6\,(Au & Cl_3) & \\ & 9\,(H_2 & O)\ 3\,(OH_2) \\ \hline \end{array}$$

$$8\,Au + 24\,Cl\,H + 3\,SO_4\,H_2.$$

Das Schwefelgold löst sich in Schwefelammonium.

Gewichtsanalytische Bestimmung.[2]

Wägungsform:

Metallisches Gold, welches man erhält

1) durch Reduktion eines löslichen Goldsalzes mitelst Eisenvitriol oder Oxalsäure,

---

1) Levol, Ann. ch. (3) **30.** 356. — Hoffmann u. Krüss, B. **20.** 2706.

2) J o d o m e t r. Bestg.: Gooch u. Morley, Z. anorg. **22.** 200. — Rupp, B. **35.** 2011.

2) durch Glühen von Schwefelgold sowie von Goldsalzen mit flüchtigen Säuren.

ad 1) Reduktion mittelst Eisenvitriol:

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung, welche keine Salpetersäure enthalten darf, [1]) wird in einer Porzellanschale mit überschüssiger Eisenvitriollösung versetzt und mehrere Stunden gelinde erwärmt. Hierauf filtriert man, wäscht das gefällte Metall mit Wasser aus, trocknet, glüht und wägt es.

Reduktion mittelst Oxalsäure:

Man versetzt die salpetersäurefreie, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit überschüssiger Oxalsäure und läßt sie, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Tage an einem mäßig warmen Orte stehen. Das ausgeschiedene Metall wird dann wie oben behandelt. [2])

ad 2) Fällung des Goldes als Schwefelgold:

Die verdünnte, angesäuerte Lösung wird in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Niederschlag (s. S. 286) abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und in einem Porzellantiegel geglüht.

Goldverbindungen mit flüchtigen Säuren werden bei Abwesenheit anderer nichtflüchtiger Nebenbestandteile durch vorsichtiges Glühen im Porzellantiegel in wägbares metallisches Gold verwandelt.

1) Salpetersäure wäre durch Eindampfen der Lösung unter Zusatz von Salzsäure zu entfernen.

2) Bei gleichzeitiger Gegenwart anderer schwerer Metalle oder alkalischer Erden muß man nach der Fällung des Goldes Salzsäure zusetzen, um allenfalls niedergeschlagene schwer lösliche oxalsaure Salze aufzulösen. Ein Zusatz von Salzsäure vor beendigter Reduktion verzögert oder verhindert die Fällung des Goldes. — Vergl. auch Petersen, Ztg. **21.** R. 307. — Anwendung von Formaldehyd: Vanino, B. **31.** 1763. — Wasserstoffsuperoxyd: Vanino u. Seemann, B. **32.** 1968.

Trennungen.

Gold und Platin.[1]) Man versetzt die Lösung, welche beide Metalle als Chloride und außerdem freie Salzsäure enthalten muß, mit einer frisch bereiteten Lösung von Eisenchlorür, wodurch nur das Gold gefällt wird. Im Filtrate fällt man das Platin nach S. 282 als Platinsalmiak. Die Abscheidung der Metalle kann auch in umgekehrter Reihenfolge stattfinden.

Gold und Arsen, Antimon, Zinn. Man verfährt wie bei der Trennung des Platins von denselben Metallen (s. S. 284).

Gold und die Metalle der vierten Gruppe. Das Gold wird nach S. 287 durch Oxalsäure abgeschieden. Etwa vorhandenes Blei muß vorher durch Schwefelsäure entfernt werden.

Gold und Silber. 1) Legierungen, welche weniger als 15% Silber enthalten, erwärmt man, nachdem sie zu dünnen Blechen ausgeplattet wurden, mit Königswasser, wodurch alles Gold gelöst, das Silber dagegen in unlösliches Chlorsilber verwandelt wird. Sobald alle Metallteilchen verschwunden sind, verdünnt man stark mit Wasser, läßt das Chlorsilber absitzen und filtriert dann. Das Filtrat verdampft man, um die Salpetersäure und das freie Chlor zu verjagen, und fällt hierauf das Gold durch Eisenvitriol.

2) Aus Legierungen mit wenigstens 70% Silber kann man durch Erwärmen mit Salpetersäure alles Silber auflösen, während das Gold zurückbleibt und nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen direkt gewogen werden kann. Im Filtrate bestimmt man das Silber als Chlorsilber.

3) Legierungen, welche zwischen 15 und 70% Silber enthalten, können nicht direkt mit Salpetersäure behan-

---

1) Nach Willstätter, B. **36.** 1830, sind die Chloride dieser Metalle durch Äther trennbar: Goldchlorid löst sich in Äther, Platinchlorid dagegen nicht. — Hydroxylamin fällt Gold, alkalisches Hydrazin das Platin: Jannasch u. v. Mayer, B. **38.** 2130.

delt werden, da sich sonst nicht alles Silber auflösen würde. In solchen Fällen schmilzt man die Legierung zuerst in einem Porzellantiegel mit der dreifachen Menge von metallischem Blei, worauf bei der Behandlung mit Salpetersäure zugleich mit dem Blei auch sämtliches Silber in Lösung geht.

4) Eine vollständige Trennung beider Metalle kann man bei beliebigen Mischungsverhältnissen derselben erzielen durch längeres Erhitzen der zu dünnen Blechen ausgeplatteten Legierung mit konz. Schwefelsäure: Silber löst sich dabei als Sulfat, Gold bleibt unangegriffen. Sobald die bei der Auflösung stattfindende Entwicklung von Schwefeldioxyd aufgehört hat, verdünnt man mit Wasser, erwärmt, um alles Silbersulfat zu lösen, und filtriert. Das ungelöst gebliebene Gold kann nach dem Auswaschen direkt bestimmt werden, das Silber fällt man als Chlorid.

Dieselbe Trennung kann auch dadurch bewerkstelligt werden, daß man die Legierung mit saurem schwefelsaurem Kalium schmilzt.

Gold und die Metalle der dritten, zweiten und ersten Gruppe. Man sättigt die heiße Lösung mit Schwefelwasserstoff,[1]) wäscht das gefällte metallische Gold mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt es.

Beispiele: Deutsche Goldmünzen (900 T. Gold, 100 T. Kupfer), englische Goldmünzen (916,6 T. Gold, 83,4 T. Kupfer).

Molybdän. Mo.

(At. G. 96.)

Silberweißes Metall (spez. Gew. 9,01) (schmilzt im heftigsten Essenfeuer nur unvollkommen).

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Molybdänverbindungen färben in der Reduktionsflamme die Phosphorsalzperle grün, die Boraxperle

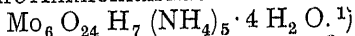
---

1) Barium und Strontium sind vor dem Einleiten d[es] Schwefelwasserstoffs zu entfernen. (S. die Formeln S. 286.)

braun; beim Erhitzen in der Oxydationsflamme werden beide Perlen gelb oder fast farblos;

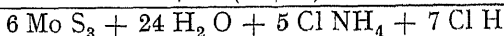
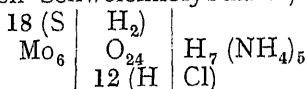
auf nassem Wege:

Das Molybdän bildet eine größere Anzahl von Oxydationsstufen; die wichtigsten sind $Mo_2 O_3$ und das Molybdänsäureanhydrid $Mo O_3$. Das krystallisierte molybdänsäure Ammoniak hat wahrscheinlich die Formel

$$Mo_6 O_{24} H_7 (NH_4)_5 \cdot 4 H_2 O.$$ [1]

Man benütze hier eine wäßrige Lösung des molybdänsauren Ammons.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der angesäuerten Lösung eines molybdänsauren Alkalis einen braunen Niederschlag von Schwefelmolybdän: [2])

$$\begin{array}{r|c|l} 18\,(S & H_2) & \\ Mo_6 & O_{24} & H_7\,(NH_4)_5 \\ & 12\,(H & Cl) \\ \hline \end{array}$$

$$6\,Mo\,S_3 + 24\,H_2O + 5\,Cl\,NH_4 + 7\,Cl\,H$$

löslich in Schwefelammonium zu einer braunroten Flüssigkeit. [3]) Durch warme Salpetersäure wird das Molybdäntrisulfid in weiße Molybdänsäure, $Mo O_4 H_2$, verwandelt, welche in Wasser schwer, in Salzsäure sowie in ätzenden Alkalien leicht löslich ist.

Zink. Setzt man zu der mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung eines molybdänsauren Salzes metallisches Zink, so färbt sich die Flüssigkeit (vorübergehend blau, dann) grün unter Bildung von $Mo_2 O_3$ und des entsprechenden Salzes.

Phosphorsaures Natrium, in geringer Menge zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des molyb-

---

1) Klason, B. **34.** 153. — Früher wurde $Mo_7 O_{24} (NH_4)_6 \cdot 4 H_2 O$ angenommen; bei hohem Molekulargewichte ist es überhaupt schwierig, absolut sichere Formeln aus den Ergebnissen der Analyse abzuleiten, weil die Prozentzahlen für die verschiedenen Möglichkeiten zu wenig von einander abweichen.

2) Das Filtrat ist meist braun gefärbt; nur durch wiederholte, anhaltende Sättigung der erwärmten Lösung mit Schwefelwasserstoff gelingt es, das Molybdän vollständig zu fällen.

3) Über die Sulfosalze des Molybdäns s. Krüss, Ann. **225.** **1.**

dänsauren Ammoniaks gesetzt, erzeugt (besonders leicht beim Erwärmen) einen krystallinischen, gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak, $PO_4 (MoO_3)_{12} (NH_4)_3$, unlöslich in Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak, auch löslich in überschüssigem, phosphorsaurem Salz.

Arsensaures Natrium verhält sich ähnlich (s. S. 273).

Schwefelcyankalium.[1]) Fügt man zu der mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung eines molybdänsauren Salzes Schwefelcyankalium, so färbt sich die Flüssigkeit rot (bei starker Verdünnung gelb), infolge der Bildung von Molybdänrhodanür. Schüttelt man diese Mischung mit Äther, so wird letzterer orangegelb gefärbt. (Sehr empfindliche Reaktion.)

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus neutraler Lösung voluminöses gelbes molybdänsaures Quecksilberoxydul, etwas löslich in reinem Wasser, unlöslich in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Beim Zusatze von verd. Salzsäure wird der Niederschlag blau.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Molybdänsäureanhydrid (MoO_3)[2]) erhält man durch Glühen von Molybdänsäure, molybdänsaurem Ammoniak, molybdänsaurem Quecksilberoxydul oder Molybdänsulfid.

Substanzen, welche neben Molybdänsäure nur flüchtige Bestandteile enthalten, wie z. B. molybdänsaures Ammoniak, erhitzt man im Porzellantiegel anfangs vorsichtig, nachher bei dunkler Rotglut (nicht stärker!) bis zu konstantem Gewichte. Der Rückstand ist MoO_3.

---

1) Anwendung von Phenylhydrazin: Spiegel u. Maass, B. **36.** 512.

2) S. hiezu Friedheim u. Euler, B. **28.** 2061.

Bei Gegenwart nicht flüchtiger Nebenbestandteile scheidet man das Molybdän zuerst als molybdänsaures Quecksilberoxydul oder als Sulfid ab.

Abscheidung des Molybdäns als Mercurosalz: Man versetzt die neutrale Lösung (alkalische Flüssigkeiten werden vorher durch Salpetersäure neutralisiert) mit salpetersaurem Quecksilberoxydul im Überschusse, kocht kurze Zeit, filtriert nach mehrstündigem Stehen ab und wäscht den Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus. Den getrockneten Niederschlag trennt man vom Filter, wäscht letzteres mit Salpetersäure aus, verdampft die so erhaltene Lösung im Porzellantiegel, fügt zum Rückstande die Hauptmenge des Niederschlages und erhitzt dann, namentlich anfangs, sehr vorsichtig, bis zur völligen Entfernung des Quecksilbers.

Abscheidung des Molybdäns als Trisulfid: Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, mit Schwefelammonium in großem Überschusse versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf setzt man überschüssige verdünnte Schwefelsäure zu, sammelt den aus einem Gemenge von Molybdäntrisulfid und Schwefel bestehenden Niederschlag auf einem getrockneten Filter, wäscht zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit etwas Alkohol aus, trocknet bei 100° und verwandelt schließlich den Niederschlag durch vorsichtiges Erhitzen bei Luftzutritt in MoO_3.

Massanalytische Bestimmung der Molybdänsäure.

Bestimmung durch Permanganat.[1]

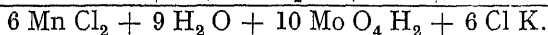
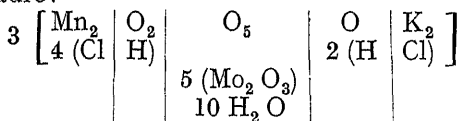
a) Prinzip. Die Molybdänsäure wird durch Zink in saurer Lösung reduziert zu Sesquioxyd,[2] Mo_2O_3,

1) Pisani, C. r. 59. 301. — v. d. Pfordten, B. 15. 1928. — Jodometr. Bestg.: Gooch und Norton, Z. anorg. 18. 312. — 29. 353. — Glassmann, B. 38. 193.

2) Nach O. v. d. Pfordten entsteht bei der Reduktion zunächst eine Verbindung von der Formel Mo_5O_7 (= $2\,Mo_2O_3$ +

welches durch Permanganat wieder oxydiert wird zu Molybdänsäure:

$$
3\left[\begin{array}{l|l|c|l|l} Mn_2 & O_2 & O_5 & O & K_2 \\ 4\,(Cl & H) & & 2\,(H & Cl) \end{array}\right]
$$

$$
\begin{array}{c} 5\,(Mo_2\,O_3) \\ 10\,H_2\,O \\ \hline 6\,Mn\,Cl_2 + 9\,H_2\,O + 10\,Mo\,O_4\,H_2 + 6\,Cl\,K. \end{array}
$$

Je 6 Mol. Kaliumpermanganat entsprechen also 10 Mol. Molybdänsäure.

b) Maßflüssigkeit. S. S. 138.

c) Ausführung. Man versetzt die konzentrierte wäßrige Lösung des molybdänsauren Salzes mit überschüssiger konz. Salzsäure, fügt reines Zink hinzu und erwärmt. Nach erfolgter Reduktion spült man die Flüssigkeit in eine Porzellanschale, setzt Wasser, verdünnte Schwefelsäure und Manganosulfatlösung (S. 152) hinzu und titriert dann mit Permanganat, bis die Flüssigkeit rosa gefärbt erscheint.

Trennungen.[1])

Molybdän und die Metalle der vierten und dritten Gruppe. Man übersättigt die saure Lösung mit Ammoniak und fügt überschüssiges Schwefelammonium (vergl. S. 253) hinzu. Hiedurch werden die Metalle der anderen Gruppen als Schwefelverbindungen gefällt, das Molybdän bleibt als Sulfosalz gelöst und wird aus dem Filtrate nach S. 292 als Trisulfid abgeschieden.

Molybdän und die Metalle der zweiten Gruppe. Man schmilzt mit der dreifachen Menge kohlensauren Natronkalis und trennt das hiedurch entstandene molybdänsaure Alkali von den unlöslichen Carbonaten der alkalischen Erden durch Ausziehen der Schmelze mit heißem Wasser.

Mo O), welche aber infolge des bei der Titration stattfindenden Luftzutrittes völlig in $Mo_2\,O_3$ übergeht.

1) Trennung von Arsen: Friedheim, Decher, Diem, Z. **44.** 665.

Molybdän und die Metalle der ersten Gruppe. Man scheidet das Molybdän durch salpetersaures Quecksilberoxydul ab (s. S. 292).

Beispiele von Molybdänverbindungen:

Molybdänglanz ($Mo\,S_2$), Molybdänbleierz [Gelbbleierz] ($Mo\,O_4\,Pb$), Molybdänocker ($Mo\,O_3$), Molybdänsäure ($Mo\,O_4\,H_2 \cdot H_2\,O$), molybdänsaures Ammoniak ($Mo_6\,O_{24}\,H_7\,(NH_4)_5 \cdot 4\,H_2\,O$).

Wolfram, W.

(At. G. 184.)

Stahlgraues bis zinnweißes Metall[1]) (sp. G. 19,1).

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Wolframverbindungen färben in der Reduktionsflamme die Phosphorsalzperle blau, die Boraxperle gelb; in der Oxydationsflamme werden beide Perlen farblos;

auf nassem Wege:

Das Wolfram bildet zwei Oxydationsstufen, das Wolframdioxyd WO_2, und das Wolframsäureanhydrid WO_3. Die Wolframsäure ist in zwei Modifikationen bekannt, von welchen die eine als Metawolframsäure bezeichnet wird.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure erzeugt in der wäßrigen Lösung eines wolframsauren Alkalis einen weißen flockigen Niederschlag von Wolframsäure:

$$WO_4\,Na_2 + 2\,ClH + H_2\,O = WO_4\,H_2\,.\,H_2\,O + 2\,Cl\,Na$$

unlöslich im Überschusse der Säure und in Salzlösungen, merklich löslich in reinem Wasser, leicht in Ammoniak. Kocht man den Niederschlag mit der sauren Flüssigkeit, so wird er gelb, indem er unter Wasserverlust in die Verbindung $WO_4\,H_2$ übergeht.

Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure) erzeugen in den Lösungen der Wolframate eine intensive blaue Färbung (Bildung einer Verbindung von Wolframsäure mit Wolframdioxyd), welche nach und nach durch Schwarz und Grün in Rotbraun übergeht. Die rotbraune Lösung enthält alles Wolfram als Dioxyd, WO_2.

Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen der Wolframate nicht.

Schwefelammonium erzeugt ebenfalls keinen Niederschlag, veranlaßt aber die Bildung eines löslichen Sulfosalzes, $WS_4\,(NH_4)_2$.[2])

---

1) S. Stavenhagen, B. **32.** 1513.

2) Sulfosalze des Wolframs: Corleis. Ann. **232.** 244.

welches auf Zusatz einer Säure zersetzt wird, unter Ausscheidung von braunem Wolframtrisulfid, WS_3. Letzteres ist leicht löslich in den Lösungen der Schwefelalkalien.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt gelblich weißes wolframsaures Quecksilberoxydul, $WO_4 Hg_2$, welches beim Glühen gelbes Wolframtrioxyd, WO_3, hinterläßt.[1])

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Wolframtrioxyd (WO_3). Man erhält dasselbe durch Glühen von Wolframsäure, wolframsaurem Ammoniak oder wolframsaurem Quecksilberoxydul.

Sind neben Wolframsäure keine anderen feuerbeständigen Stoffe vorhanden, so kann man einfach durch Glühen wägbares Wolframtrioxyd erhalten.

Bei Gegenwart von nichtflüchtigen Nebenbestandteilen scheidet man das Wolfram zuerst als Wolframsäure oder als wolframsaures Quecksilberoxydul ab.

Abscheidung des Wolframs als Wolframsäure:

Man versetzt die Substanz mit verdünnter Salpetersäure, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, um die Wolframsäure in Säuren möglichst unlöslich zu machen, fügt dann wieder Salpetersäure hinzu und wiederholt die ganze Operation mehreremale. Schließlich digeriert man den Rückstand einige Zeit mit 5prozentigem, salpetersaurem Ammon, dem Salpetersäure zugesetzt wurde, filtriert ab, wäscht die ausgeschiedene gelbe Wolframsäure[2]) mit verdünnter Säure aus, trocknet, glüht und wägt den Rückstand.

Abscheidung der Wolframsäure als Mercurosalz:[3])

Die konz. wäßrige Lösung des wolframsauren Salzes wird in der Kälte mit einem Überschusse von konz. Mercuronitratlösung unter starkem Umrühren versetzt, bis der Niederschlag sich zusammenballt. Durch Glühen des mit einer verdünnten Mercuronitratlösung ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages erhält man reines Wolframtrioxyd.

---

1) S. auch Behrens, Z. **30.** 169.

2) Kleine Anteile von gleichzeitig entstandener Metawolframsäure bleiben aber im Filtrate: S. Philipp, B **15.** 499. — Abscheidung mittelst Benzidin: v. Knorre, B. **38.** 783.

3) Methode von Berzelius, Ausführung nach v. d. Pfordten, Ber. **16.** 508. – Ann. **222.** 137. — Analyse von Wolfram- u. Chrom-Stahl: Herting, Z. ang. **1901.** 165. — Mc. Kerna, ibid. 828. — Bestg. in Erzen: Bullnheimer, Ztg. **24.** 870.

Massanalytische Bestimmung.

Zettnow (P. Ann. **130.** 16) bestimmt die Wolframsäure durch Fällung derselben aus essigsaurer Lösung mittelst einer Bleiacetatlösung von bekanntem Gehalte.

v. d. Pfordten (B. **16.** 510) reduziert die Wolframsäure durch Zink in salzsaurer Lösung und bestimmt dann das gebildete Wolframdioxyd mit Hilfe von Kaliumpermanganat.

Trennungen.

Wolfram und Molybdän. Man fällt das Molybdän aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrate das Wolfram als Trioxyd. (Siehe Rose, anal. Chem. 6. Aufl. II. 358.)

Wolfram und Arsen. Das Wolfram wird durch Erhitzen oder Eindampfen mit Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure als Wolframsäure abgeschieden[1]) und im Filtrate das Arsen in bekannter Weise bestimmt.

Wolfram und Antimon. Ebenso; nur muß man beim Ausziehen des Abdampfrückstandes mit Salpetersäure etwas Weinsäure zusetzen, um alles Antimon in Lösung zu bringen.

Wolfram und Zinn. Man scheidet beide Metalle in Form der entsprechenden Säuren (Wolframsäure und Zinnsäure) ab, glüht und wägt das Gemisch. Den Glührückstand glüht man wiederholt mit der 6—8fachen Menge Salmiak, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Hiedurch wird alles Zinn als Chlorid verflüchtigt; der Rückstand ist wägbare Wolframsäure.[2])

Wolfram und die Metalle der vierten, dritten[3]) **und zweiten Gruppe.** 1) Ist das wolframsaure Salz durch Säuren leicht zersetzbar, so scheidet man das Wolfram nach S. 295 als Wolframsäure ab und bestimmt im Filtrate die übrigen Metalle nach früheren Angaben.

2) Durch Säuren nicht oder schwer zersetzbare Wolframate schmilzt man mit der 3—4fachen Menge kohlensauren Natronalkalis. Durch Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser wird das Wolfram als Alkaliwolframat aufgelöst, während die übrigen Metalle als Carbonate oder Oxyde ungelöst zurückbleiben. Aus der wäßrigen, mit Salpetersäure neutralisierten Lösung fällt man das Wolfram mit salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Wolfram und die Metalle der ersten Gruppe. Die Wolframsäure wird nach S. 295 als Quecksilberoxydulsalz abgeschieden.

B e i s p i e l e v o n W o l f r a m - V e r b i n d u n g e n :

Wolframocker (WO_3), Scheelit [Tungstein] (WO_4Ca), Wolframit [Wolfram, (WO_4Mn, meist eisenoxydulhaltig)], Scheelbleierz

---

1) S. S. 295 u. Cobenzl, M. f. Ch. **2.** 259.
2) S. Rammelsberg, P. Ann. **120.** 66.
3) Trennung von Chrom: v. Knorre, Z. **47.** 337.

(WO_4Pb), Wolframstahl (enthält bis 11 % Wolfram und 1—2 % Mangan), wolframsaures Natrium ($WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$), Natriumwolframbronze.[1])

Vanadium. V.

(At. G. 51,2),

Hellgraues Pulver (sp. G. 5,5) (verbrennt bei gelindem Erhitzen),

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Vanadinverbindungen färben in der Oxydationsflamme die Borax- und die Phosphorsalzperle schwach gelb: in der Reduktionsflamme erhitzt werden die Perlen, so lange sie heiß sind, bräunlich, beim Erkalten chromgrün.

auf nassem Wege:

Von den verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Vanadiums ist das Pentoxyd, V_2O_5, die wichtigste. Demselben entsprechen zwei Hydrate, die Metavanadinsäure, VO_3H, und die Pyrovanadinsäure $V_2O_7H_4$. Bekannt sind noch Salze der Orthovanadinsäure, VO_4H_3.

Chlorammonium (kalt gesättigt) erzeugt in konzentrierter Lösung der vanadinsauren Salze einen weißen, krystallinischen Niederschlag von metavanadinsaurem Ammoniak, VO_3NH_4, fast unlöslich in gesättigter Chlorammoniumlösung.

Salpetersaures Silber fällt aus der Lösung eines metavanadinsauren Alkalis hellgelbes, gallertartiges metavanadinsaures Silber, VO_3Ag, aus der Lösung eines pyrovanadinsauren Alkalis hellgelbes Silberpyrovanadinat $V_2O_7Ag_4$.

Salpetersaures Kupfer erzeugt in metavanadinsaurem Alkali einen grünen Niederschlag, $(VO_3)_2Cu$, in pyrovanadinsaurem Salz einen gelben, krystallinischen Niederschlag $V_2O_7Cu_2$.

Schwefelwasserstoff. Sättigt man die Lösung des Natriumvanadinats mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich Sulfosalz, welches auf Zusatz einer Säure zersetzt wird, unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages (sauerstoffhaltiges Schwefelvanadin von wechselnder Zusammensetzung).[2]) Der Niederschlag ist in Schwefelammonium löslich.

Wasserstoffhyperoxyd, in geringer Menge zu der angesäuerten Lösung eines vanadinsauren Alkalis gesetzt, färbt dieselbe tiefrot. Durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd wird die Färbung zerstört (Unterschied von Titan).

Zink und Schwefelsäure. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines vanadinsauren Alkalis wird durch Zink blau gefärbt (die Vanadinsäure wird reduziert).

---

1) Reduktionsprodukte von saurem wolframsaurem Natrium s. Philipp, B. **15.** 499.

2) S. Kay, Ann. **207.** 54.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Vanadinpentoxyd (V_2O_5). Man erhält dasselbe durch Glühen von Vanadinsäure oder vanadinsaurem Ammoniak.

Enthält eine Lösung neben Vanadinsäure oder vanadinsaurem Ammoniak keine anderen, feuerbeständigen Stoffe, so kann man durch Eindampfen der Lösung und vorsichtiges Glühen des Rückstandes wägbares Vanadinpentoxyd erhalten.

Bei Gegenwart nichtflüchtiger Nebenbestandteile scheidet man zuerst das Vanadin als Ammoniummetavanadinat ab.[1])

Abscheidung des Vanadins als metavanadinsaures Ammoniak:

Man versetzt die mit Ammoniak neutralisierte, möglichst konzentrierte Lösung mit einer heiß gesättigten Lösung von Chlorammonium und läßt sie 48 Stunden stehen. Dann bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit einer gesättigten Salmiaklösung aus und entfernt schließlich den größten Teil des im Niederschlage enthaltenen Salmiaks durch Waschen mit verdünntem Alkohol. Nach dem Trocknen trennt man den Niederschlag möglichst vom Filter, verbrennt dieses für sich, oxydiert das in der Asche enthaltene Vanadin durch Erhitzen mit Salpetersäure, fügt dann die Hauptmenge des vanadinsauren Ammoniaks hinzu und verwandelt es durch vorsichtiges Erhitzen in Vanadinpentoxyd.

Massanalytische Bestimmung.

Czudnowicz (P. Ann. **120.** 20) reduziert die Vanadinsäure durch Zink und bestimmt dann das entstandene Vanadintrioxyd durch Titration mit Kaliumpermanganat.

Lindemann (Z. **18.** 99) benützt als Maßflüssigkeit eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammon, welches durch Vanadinsäure zu Oxydsalz oxydiert wird. Als Indikator dient Ferricyankalium (Tüpfelanalyse). — S. ferner Browning, Z. anorg. **13.** 113. — Williams, C.-Bl. **1902.** I. 1027.

Trennungen.[2])

Vanadium und die Metalle der vierten und dritten Gruppe.

1) Man digeriert die Lösung mit überschüssigem Schwefelammonium und Ammoniak und filtriert von den ungelöst bleibenden Sulfiden

---

1) S. hiezu Gooch u. Gilbert, Z. anorg. **32.** 174. — Champagne, B. **36.** 3164 — S. außerdem Roscoe, J. soc. **9.** 28. — Ditte, C. r. **104.** 982. — Rosenheim und Friedheim, Z. anorg. **1.** 313.

2) S. auch Halberstadt, Z. **22.** 1. — Carnot, C. r. **104.** 1850. — Trennung von Wolframsäure, Friedheim, B. **23.** 353.

ab. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure schwach an, erwärmt und läßt einige Stunden stehen. Das ausgeschiedene braune Schwefelvanadin wird durch Glühen bei Luftzutritt in Vanadinpentoxyd verwandelt.

2) Ist das Carbonat oder Oxyd des mit der Vanadinsäure verbundenen Metalle in kohlensauren Alkalien unlöslich, so schmilzt man das vanadinsaure Salz mit kohlensaurem Natronkali, zieht die Schmelze mit Wasser aus und erhält dadurch eine Lösung von vanadinsaurem Alkali, aus welcher das Vanadin als Ammonsalz (s. S. 298) abgeschieden werden kann; das Metall, welches ursprünglich mit der Vanadinsäure verbunden war, befindet sich als unlösliches Carbonat oder Oxyd im Rückstande.

Vanadium und die Metalle der zweiten Gruppe.[1]) Man verfährt wie bei der oben erwähnten Trennung (2).

Vanadium und die Metalle der ersten Gruppe. Man scheidet die Vanadinsäure als Ammonsalz ab und bestimmt im Filtrate die Alkalien.[2])

Beispiele von Vanadium-Verbindungen.

Descloizit ($VO_4Pb \cdot PbOH$), Vanadinit ($(VO_4)_3ClPb_5$), Volborthit (vanadinsaures Kupfer mit vanadinsaurem Kalk).

---

1) S. übrigens auch Norblad, Bull. (2) **23.** 64.
2) „ „ „ „ „ (2) **23.** 64 und Roscoe, J. soc. **9.** 28.

II. Teil.

METALLOIDE, SÄUREN

und deren

ANIONEN.

Die in analytischer Beziehung wichtigen Verbindungen der Metalloide haben vorwiegend den Charakter von Säuren, deren Radikale die Anionen bilden. Die Säuren können auf Grund ihres Verhaltens zu einigen wenigen Reagentien nicht in scharf begrenzte Gruppen eingeteilt und als solche analytisch getrennt werden, wie dies bei den Metallen der Fall ist; ihre Mannigfaltigkeit ist eine zu große, selbst wenn sie sich von dem nämlichen Elemente ableiten: Man vergleiche z. B.: $SO_4 H_2$ mit SH_2, $Cl O_3 H$ mit Cl H. Wir verzichten deshalb hier auf eine allgemeine Systematik; wir behandeln zuerst den Phosphor, weil dieser dem Arsen am nächsten steht, schließen daran den Stickstoff usw. und widmen den letzten Abschnitt dem Kohlenstoff, bei welchem auch die Analyse einiger häufiger vorkommenden organischen Verbindungen, ferner die Elementaranalyse, sowie die Untersuchung von Rauch- und Heiz-Gas usw. besprochen werden soll.

Phosphor. P.

(At. G. 31.)

Der Phosphor findet sich in der Natur fast ausschließlich in der Form phosphorsaurer Salze; von diesen ist das wichtigste der phosphorsaure Kalk, welcher in den Mineralien Apatit und Phosphorit, sowie in den Pflanzenaschen vorkommt und einen wesentlichen Bestandteil der tierischen Knochen ausmacht. Diese letzteren bilden das gewöhnlichste Rohmaterial zur Darstellung des Phosphors.[1])

1) Der käufliche Phosphor kann Arsen enthalten, herrührend von arseniger Säure, welche in der zur Darstellung des Phosphors benützten rohen Schwefelsäure vorhanden war.

Der *gewöhnliche* Phosphor ist *gelblich* durchscheinend und läßt sich mit dem Messer schneiden. Er ist sehr giftig. Sein spez. Gewicht ist bei 20° 1,82; er schmilzt bei 44° und verwandelt sich bei 280° in Dampf. Der gewöhnliche Phosphor ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther, ätherischen und fetten Ölen. In trockenem Zustande einige Zeit der Luft ausgesetzt entzündet er sich und verbrennt zu Phosphorpentoxyd, P_2O_5. Gewöhnlicher (gelber) Phosphor muß deshalb unter Wasser aufbewahrt werden.

Der *rote* Phosphor entsteht, wenn gewöhnlicher Phosphor unter Luftausschluß auf 240—250° erhitzt wird. Er hat bei 17° C. das spez. Gew. 2,2. Er ist nicht giftig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich. Durch Destillation in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd verwandelt er sich in gewöhnlichen Phosphor. Reibt man roten Phosphor mit einigen Körnchen von chlorsaurem Kalium zusammen, so tritt Verpuffung ein.

Die wichtigsten *Sauerstoffverbindungen* des Phosphors sind das Phosphorpentoxyd, P_2O_5, und das Phosphortrioxyd, P_2O_3, welchen folgende Hydrate entsprechen:

P_2O_5	P_2O_3
PO_4H_3 Orthophosphorsäure	PO_3H_3 Phosphorige Säure
$P_2O_7H_4$ Pyrophosphorsäure	(übrigens vielfach reagierend
PO_3H Metaphosphorsäure.	als $H-P\begin{cases}=O\\-O-H\\-O-H\end{cases}$)

Außerdem sind noch bekannt (aber für analytische Zwecke von untergeordneter Bedeutung) die Unterphosphorsäure ($P_2O_6H_4$) [1]) und die unterphosphorige Säure (PO_2H_3). [2])

---

1) Salzer, Ann. **187.** 322. — **194.** 28. — **211.** 1. — Nach Rosenheim, B. **41.** 2708, ist die Formel PO_3H_2 richtiger.

2) Dulong, Ann. ch. (2) **2.** 141. — Rose, P. Ann. **9.** 225, 361. — **12.** 77 und 288. — Wurtz, Ann. **43.** 318. — **58.** 49. — Rammelsberg, J. soc. **11.** 13. — Geuther, J. pr. (2) **8.** 366.

Orthophosphorsäure (PO_4H_3).

Die Orthophosphorsäure wird dargestellt durch Oxydation des gewöhnlichen Phosphors mittelst Salpetersäure. Sie entsteht ferner beim Auflösen von Phosphorpentoxyd in heißem Wasser, sowie bei der Oxydation der phosphorigen Säure.[1])

Die reine Phosphorsäure bildet einen dicken Syrup, welcher bei 15° C. das spez. Gewicht 1,88 besitzt und aus dem sich beim Aufbewahren in verschlossenem Gefäße bisweilen große farblose Krystalle von PO_4H_3 absetzen, die bei 41,70°[2]) schmelzen. Die Krystalle sind ebenso wie der Syrup sehr hygroskopisch und zerfließen an der Luft.

Erhitzt man gewöhnliche Phosphorsäure wenig über 213°, so geht sie unter Wasserverlust über in Pyrophosphorsäure ($P_2O_7H_4$). Diese verliert bei weiterem Erhitzen nochmals Wasser und hinterläßt Metaphosphorsäure (PO_3H).

Die Orthophosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, welche den allgemeinen Formeln PO_4H_2Me, PO_4HMe_2 und PO_4Me_3 entsprechen. Die Alkalisalze sind sämtlich in Wasser löslich. Die der Formel PO_4H_2Me entsprechenden sauren Salze der alkalischen Erden [z. B. der in den Superphosphaten enthaltene saure phosphorsaure Kalk, $(PO_4H_2)_2Ca$] sind ebenfalls in Wasser löslich, während die Di- und Triphosphate PO_4HMe_2 und PO_4Me_3 der alkalischen Erden, eigentlichen Erden und schweren Metalle in Wasser sehr schwer oder nahezu unlöslich sind.

Reaktionen

auf nassem Wege (Versuchslösung PO_4HNa_2):

Magnesiamischung (s. S. 272) fällt selbst in sehr verdünnter neutraler oder ammoniakalischer Lösung

1) Über die Bildung von Orthophosphorsäure aus Pyro- und Metaphosphorsäure s. diese Säuren.

2) Berthelot, Bull. (2) **29.** 3.

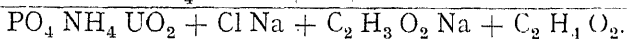
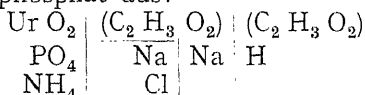
weißes krystallinisches phosphorsaures Ammonmagnesium ($PO_4 NH_4 Mg \cdot 6 H_2 O$). Der Niederschlag ist schwer löslich in reinem Wasser, fast unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser, leichtlöslich in Mineralsäure und Essigsäure.

Selbst in sehr verdünnten Lösungen erscheint der Niederschlag noch, wenn man die Wände des Glases mit einem Glasstabe reibt. (Vgl. S. 81.)

Eisenchlorid: gelblichweißer, flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Eisen ($PO_4 Fe$), löslich in Mineralsäuren und in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, *unlöslich in Essigsäure*. Aus der essigsauren Lösung der phosphorsauren alkalischen Erden kann man deshalb durch Zusatz von Eisenchlorid sämtliches PO_4 ausfällen. (Vgl. S. 192.)

Essigsaures Uran: gelber, flockiger Niederschlag von Uranylphosphat ($PO_4 H U O_2$), löslich in Mineralsäuren, *unlöslich in Essigsäure*. Enthält die Lösung des phosphorsauren Salzes Ammonsalze, so fällt auf Zusatz von Uranylacetat gelbes Uranylammoniumphosphat aus:

$$\begin{array}{r|c|c|l} Ur\,O_2 & (C_2 H_3 O_2) & (C_2 H_3 O_2) & \\ PO_4 & Na & Na & H \\ NH_4 & Cl & & \end{array}$$

$$PO_4 NH_4 UO_2 + Cl Na + C_2 H_3 O_2 Na + C_2 H_4 O_2.$$

Salpetersaures Silber: *gelber*, flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Silber ($PO_4 Ag_3$), löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Molybdänsaures Ammoniak.[1]) Versetzt man eine Flüssigkeit, welche eine *geringe* Menge von Phosphorsäure oder phosphorsaurem Salz enthält, mit Salpetersäure und einem *großen Überschusse* von molybdänsaurem Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erwärmen gelb und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines gelben, krystallinischen

1) S. die Anm. S. 273.

Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammoniak ($PO_4(MO_3)_{12}(NH_4)_3$). (Äußerst empfindliche Reaktion.) Der Niederschlag ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure, aber leicht löslich in Ammoniak, aus der ammoniakalischen Lösung wieder fällbar durch überschüssige Salpetersäure. Er löst sich auch in überchüssigem phosphorsaurem Salz, deshalb erhält man keinen Niederschlag, wenn man zu einer Flüssigkeit, welche viel Phosphorsäure enthält, wenig molybdänsaures Ammoniak setzt. Durch die Gegenwart einer großen Menge von Salzsäure oder Chlormetallen wird die Reaktion entweder ganz verhindert oder doch in ihrer Intensität geschwächt.

Gewichtsanalytische Bestimmung.[1]

Wägungsformen:

Pyrophosphorsaures Magnesium ($P_2O_7Mg_2$), basisch phosphorsaures Eisenoxyd ($PO_4Fe + n\,Fe_2O_3$).

Pyrophosphorsaures Magnesium: ($P_2O_7Mg_2$) erhält man durch Glühen von phosphorsaurem Ammonmagnesium

$$(PO_4NH_4Mg \cdot 6\,H_2O).$$

Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Ammonmagnesium:

1) Enthält die Substanz neben Phosphorsäure nur Alkalimetalle, so versetzt man die Lösung derselben (welche nicht zu verdünnt sein darf), mit Ammoniak in geringem Überschusse und mit Chlorammonium. Hierauf gibt man tropfenweise und unter beständigem Umrühren[2]) Magnesiamischung (s. S. 275) in mäßigem Überschusse und schließlich noch $^1/_3$ Vol. Ammonflüssigkeit hinzu

---

1) Kritische [illegible] über Phosphorsäure-Bestimmung: Neubauer, Z. anorg. **10.** [illegible] Meineke, Ztg. **20** 108. — Gooch und Austin, Z. anorg. **20.** 121. — Wägungsform Phosphormolybdänsäureanhydrid: Woy, Ztg. **21.** 441. 469. — Neumann, Z. **37.** 303. — Seyda, Ztg. **25.** 759. — S. auch Z. ang. **16.** 590.

2) S. Peitzsch, Rohn u. Wagner, Z. **19.** 446.

und läßt 3—4 Stunden an einem warmen Orte stehen. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit einer Mischung von 3 T. Wasser und 1 T. käuflichem Ammoniak aus, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe des Filtrats auf Zusatz von Silbernitrat gerade kein Opalisieren mehr zeigt.[1]) Der getrocknete Niederschlag wird von dem Filter möglichst getrennt, zuerst schwach, dann stark über dem Bunsen-Brenner und schließlich über dem Gebläse geglüht.[2]) Das Filter verbrennt man für sich und vereinigt die Asche mit dem Niederschlag. Sollte der letztere beim Glühen grau werden, so befeuchtet man ihn mit Salpetersäure, trocknet und glüht wieder; das pyrophosphorsaure Magnesium wird auf diese Weise leicht weiß erhalten.

2) Die Fällung wird beschleunigt, der Niederschlag mehr krystallinisch und in seiner Zusammensetzung konstanter, wenn man in der Hitze[3]) mittelst schwach saurer Magnesiamischung[4]) unter nachträglichem Zusatze von Ammoniak arbeitet:

Die konzentrierte Lösung des Alkaliphosphats wird mit einem großen Überschusse der Magnesiamischung sowie mit konzentrierter Salmiaklösung versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Hierauf fügt man unter beständigem Umrühren $2^1/_2$-proz. Ammoniak hinzu bis zum Beginn der krystallinischen Fällung, von da ab sehr langsam, bis die Hauptmenge ausgeschieden ist, schließlich mehr Ammoniak, bis die Mischung deutlich danach riecht. Nach dem Erkalten vermischt man die Flüssigkeit noch mit ($^1/_5$ ihres Volumens) konzentriertem Ammoniak

1) Bei zu lange andauerndem Auswaschen löst sich etwas phosphorsaures Ammonmagnesium auf.

2) S. hiezu Neubauer, Z. anorg **4.** 251. — Betr. Anwendung von Platintiegeln beachte man: Heraeus, Z. ang **15.** 917. **20.** 1894.

3) Jörgensen, Z. **45.** 278

4) 55 g Chlormagnesium + 105 g Salmiak, gelöst in 1 l Wasser, mit Salzsäure schwach angesäuert: Schmitz, Z. **45.** 512.

und filtriert nach weiteren 10 Minuten. Weitere Behandlung wie bei 1).

Sind neben Phosphorsäure auch Erden oder schwere Metalle vorhanden, so muß der Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiamischung eine Abscheidung derselben in saurer Lösung nach folgender Methode vorhergehen.

Abscheidung der Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung durch molybdänsaures Ammoniak:

Die Substanz,[1]) welche beliebige Metalle, aber weder Salzsäure noch Chlorverbindungen in größerer Menge[2]) enthalten darf, wird in Salpetersäure gelöst: Man verwendet ca. 50 ccm mit einem Gehalte von ungefähr 0,1 g P_2O_5. Zu dieser Lösung setzt man 30 ccm einer Ammonnitratlösung (mit 340 g im Liter) nebst 15 ccm Salpetersäure (sp. G. 1,153) und erhitzt bis zum Sieden. Dann gießt man unter Umschwenken 120 ccm siedend heißer Molybdänlösung[3]) mitten in die Phosphatlösung. Nach kurzem Umschwenken und $^1/_4$stündigem Stehenlassen wird die Flüssigkeit durch ein Eilter abgegossen; der Niederschlag wird einmal mit 50 ccm heißer „Waschflüssigkeit" (200 g Ammonitrat und 160 ccm obiger Salpetersäure in 4 Liter Wasser) dekantiert, dann weil alkalihaltig, in 10 ccm 8-proz. Ammoniak gelöst u. neuerdings gefällt, indem man 20 ccm der obigen neutralen Ammonnitratlösung, 30 ccm Wasser nebst 1 ccm Ammonmolybdat zugibt, zum Sieden erhitzt und 20 ccm heiße Salpetersäure (1,153) einfließen läßt. Nach 10 Minuten wird filtriert

1) Über die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngern, siehe besonders R Fresenius, Neubauer u. Luk. Z. **10.** 133. Abesser, Jani und Märcker, Z. **12.** 239, ferner Rep. **2.** 42. — Protokolle der Versammlungen d. Verb. landw Versuchsstationen etc.: Landw. **35.** 438 (Citratmethode). — **37.** 292. — **38.** 284. — Lagers, Z. **47.** 561.

2) Durch wiederholtes Eindampfen der Lösung mit Salpetersäure kann sämtliches Chlor entfernt werden.

3) 120 g kryst. molybdänsaures Ammon in 4 l Wasser.

und der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis die Metalle, welche ursprünglich mit der Phosphorsäure verbunden waren, entfernt sind, was hier, da deren Hauptmenge schon vorher beseitigt wurde, sehr rasch möglich ist.[1])

Der gelbe Niederschlag wird dann in möglichst wenig warmem verdünntem Ammoniak (1 T. Ammonflüssigkeit, 3 T. Wasser) gelöst; die erhaltene Lösung neutralisiert man annähernd mit Salzsäure, und fällt hierauf die Phosphorsäure in oben beschriebener Weise durch Magnesiamischung.

Basisch phosphorsaures Eisenoxyd. Man versetzt die stark essigsaure Lösung des phosphorsauren Salzes mit überschüssiger Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte,[2]) fügt essigsaures Ammoniak hinzu und kocht jetzt (aber nicht früher! vgl. S. 66) bis die Lösung farblos geworden ist. Der Niederschlag, welcher alle Phosphorsäure als Triferriphosphat und das überschüssige Eisen als basisches Acetat enthält, wird mit kochendem Wasser (mit etwas Ammonacetat versetzt) ausgewaschen, getrocknet und bei Luftzutritt geglüht. Subtrahiert man von dem Gewichte des Glührückstandes die Menge (a) des angewendeten (oder berechneten) Eisenoxyds, so erhält man die Menge des Phosphorpentoxyds, welche in der analysierten Substanz anzunehmen ist, weil $2\,[PO_4\,Fe + n\,Fe_2\,O_3] = P_2\,O_5 + [Fe_2\,O_3 + 2\,n\,Fe_2\,O_3] = P_2\,O_5 + a$.

Die Methode ist namentlich anwendbar zur Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden.

---

1) Ausführung nach Woy, Ztg. **21.** 442. — Verarbeitung der Molybdänrückstände (molybdänhaltige Filtrate): Bornträger, Z. **33.** 341.

2) Eine abgewogene Menge von reinem Eisenoxyd (gewonnen durch mäßiges Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul) wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst, oder (weniger gut) man wägt Klavierdraht (in der Regel 99,6 Prozent Eisen enthaltend) genau ab, löst ihn in Königswasser, dampft die Lösung ein und nimmt den Rückstand in wenig Salzsäure auf.

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Uranlösung.[1])

a) Prinzip. Aus der essigsauren Lösung phosphorsauren Alkalien oder alkalischer Erden wird die Phosphorsäure durch Uranlösung vollständig gefällt als phosphorsaures Uranoxyd (s. S. 306).

b) Maßflüssigkeit. 35 g kryst. Uranacetat werden in Wasser gelöst, die Lösung versetzt man mit 3,5 g konz. Essigsäure und verdünnt auf 1 Liter. 1 ccm dieser Lösung entspricht annähernd 0,005 g P_2O_5.

Außerdem bereitet man eine Lösung von essigsaurem Natrium durch Auflösen von 100 g des krystallisierten Salzes in 900 ccm Wasser und Zusatz von verdünnter Essigsäure (sp. G. 1,04) bis zu 1 Liter Gesamtvolumen.

Die Titerstellung der Uranlösung darf erst nach mehrtägigem Stehen derselben vorgenommen werden, weil sich anfangs in der Regel ein geringer Absatz von basischem Uranacetat bildet. Da zur Fällung einer bestimmten Menge Phosphorsäure wechselnde Mengen der Uranlösung verbraucht werden, je nach der Konzentration der Phosphatlösung, ihrem Gehalte an Natriumacetat und je nach der Natur des Metalls, welches mit der Phosphorsäure verbunden war, so muß man bei der Titerstellung möglichst unter den gleichen Bedingungen arbeiten, wie sie sich für die auszuführende Analyse ergeben.[2])

Sollen phosphorsaure Alkalien oder phosphorsaures Magnesium bestimmt werden, so benützt man als Titersubstanz reines, frisch umkrystallisiertes phosphorsaures Natrium ($PO_4HNa_2 \cdot 12H_2O$). Man löst ca. 0,5 g des Salzes in 50 ccm Wasser, fügt 5 ccm der Natriumacetat-

---

1) Leconte, Pharm. J. Trans. **13.** 80. — Betr. Anwendung dieser Methode z. Düngeranalyse s. die Literatur S. 309. S. außerdem: Belohoubek, Z. **16.** 104 Perrot, C. r. **93.** 495; Kratschmer und Sztankovánszky, Z. **21.** 523. — Mollenda, Z. **22.** 155. — Pemberton, Z. **23.** 69 — Hollemann, Z. **33.** 185. — Hebebrand, Z. **37.** 217.

2) S. hierüber besonders Märcker, Z. **12.** 254.

lösung hinzu, erwärmt im kochenden Wasserbade und läßt dann die Uranlösung zufließen, bis ein Tropfen der Mischung, auf einer Porzellanplatte mit frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht, rötlich braun gefärbt wird. Hiezu werden ca. 20 ccm obiger Uranlösung nötig sein.

Soll dagegen phosphorsaurer Kalk (wie z. B. bei der Düngeranalyse) untersucht werden, so verwendet man zur Titerstellung eine salpetersaure Lösung von reinem neutralem phosphorsaurem Calcium, $(PO_4)_2 Ca_3$, welche durch Auflösen von 5,5 g des Salzes in möglichst wenig Salpetersäure und darauffolgendes Verdünnen auf 1 Liter dargestellt wird. Den genauen Gehalt dieser Lösung an phosphorsaurem Kalk ermittelt man durch Eindampfen eines bestimmten Volumens derselben unter Zusatz von Ammoniak, Trocknen, Glühen und Wägen des Rückstandes. Zur Titerstellung werden 50 ccm dieser Lösung mit 10 ccm der Natriumacetatlösung versetzt; hierauf läßt man die Uranlösung zu der kalten[1]) Flüssigkeit zufließen, bis der größte Teil der Phosphorsäure gefällt ist, erwärmt dann erst im kochenden Wasserbade und fährt mit dem Zusatze der Uranlösung fort bis zum Eintritte der Endreaktion. Hiezu werden ca. 25 ccm der Uranlösung verbraucht werden.[2])

c) Indikator: Ferrocyankalium, welches mit Uranlösung einen braunroten Niederschlag von Uranferrocyanid gibt (Tüpfelanalyse).

d) Ausführung. Man löst die Substanz in Wasser oder möglichst wenig Essigsäure, so daß der Phosphorsäuregehalt von 50 ccm der Lösung ungefähr 0,1 g P_2O_5 entspricht. Die Titration wird dann mit

---

1) Würde man die Flüssigkeit erwärmen, ehe die Hauptmenge der Phosphorsäure ausgefällt ist, so könnte eine Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk erfolgen (s. S. 66).

2) Über den veränderlichen Titerwert der Uranlösung s. Brookmann, Rep. 1. 212. — Haswell, Rep. 2. 251.

50 ccm dieser Flüssigkeit genau so ausgeführt, wie die entsprechende Titerstellung.

Trennung der Phosphorsäure von Metallen.[1]

Phosphorsäure und die Metalle der fünften und vierten Gruppe. Die Metalle werden aus mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt; aus dem mit überschüssigem Ammoniak versetzten Filtrate fällt man die Phosphorsäure durch Magnesiamischung.

Silber wird man selbstverständlich am einfachsten durch Salzsäure, Blei durch Schwefelsäure von der Phosphorsäure trennen.

Phosphorsäure und die Metalle der dritten Gruppe.

1) Phosphorsäure und Kobalt, Nickel, Mangan und Zink.

a) Man scheidet die Phosphorsäure nach S. 309 durch Molybdänlösung ab. Die von dem phosphormolybdänsauren Ammoniak abfiltrierte Flüssigkeit enthält die Metalle der dritten Gruppe neben überschüssiger Molybdänsäure. Um jene von letztere zu trennen, neutralisiert man die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, fügt farbloses Schwefelammonium in möglichst geringem Überschusse hinzu und digeriert die Mischung einige Zeit im verschlossenen Kolben, bis die Lösung rotgelb erscheint. Hierauf filtriert man ab, wäscht den Niederschlag, welcher die Metalle der dritten Gruppe als

---

1) Zum qualitativen Nachweis von Säuren in Gemischen, welche alkalische Erden und schwere Metalle enthalten, ist es zweckmäßig, das betr. Material (in fein gepulvertem Zustande) einige Minuten mit Sodalösung zu kochen. Alle Metalle mit Ausnahme der Alkalien und jener Metalle, welche selbst in Form von Säuren vorliegen, werden dabei als unlösliche Carbonate abgeschieden, die Säuren (außer der Kieselsäure in schwer zersetzbaren Silikaten) gehen als Alkalisalze in Lösung und sind in letzterer relativ einfach nachzuweisen. Auf [illegible] natürlich in einer besonderen Portion geprüft werd[illegible] betr. Nachweis von Säuren" am Schlusse des Buches.)

Schwefelverbindungen enthält, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und bestimmt die Metalle nach früheren Angaben.

b) Die Phosphorsäure wird mittelst Metazinnsäure abgeschieden.[1]) Man löst die Substanz in konzentrierter Salpetersäure, fügt reines metallisches Zinn (etwa achtmal soviel als die Menge der Phosphorsäure beträgt, portionenweise) hinzu und erwärmt, bis sämtliches Metall verschwunden ist und der Niederschlag sich klar abgesetzt hat. Dieser wird zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat zur Bestimmung der Metalle benützt.

c) Kobalt, Mangan und Zink kann man von der Phosphorsäure auch dadurch trennen, daß man die salzsaure Lösung mit Weinsäure, Salmiak, Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und einige Zeit in einem lose verschlossenen Kolben bei gelinder Wärme digeriert. Die Metalle sind dann als Schwefelverbindungen im Niederschlage, die Phosphorsäure kann aus dem Filtrate direkt durch Magnesiamischung gefällt werden.

2) Phosphorsäure und Eisenoxyd.

a) Bei Gegenwart von größeren Mengen Phosphorsäure verfährt man nach 1) a) oder c).

b) Ist wenig Phosphorsäure neben viel Eisenoxyd vorhanden, so erspart man sich viele Schwierigkeiten, wenn man zuerst die Gesamtmenge der Phosphorsäure mit einem Teil des Eisens abscheidet[2]) und im Niederschlage die Menge der Phosphorsäure bezw. des darin enthaltenen Eisens, im Filtrate dagegen die Hauptmenge des Eisens bestimmt. Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das phosphorsaure Eisenoxyd in Essigsäure unlöslich ist, ferner darauf, daß Eisenoxydulsalze beim Kochen mit essigsaurem Natrium nicht gefällt werden. Man erhitzt die salzsaure Lösung zum Kochen, nimmt den Kolben vom Feuer

1) Reynoso, C. r. **33.** 385. — J. pr. **54.** 261. (Vergl. S. 191.)
2) R. Fresenius, J. pr. **45.** 258.

und fügt schwefligsaures Natrium hinzu, bis fast sämtliches Eisenoxydsalz reduziert ist. Hierauf kocht man, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, neutralisiert annähernd mit kohlensaurem Natrium, setzt einige Tropfen Chlorwasser und überschüssiges essigsaures Natrium hinzu. Sobald durch letzteres die salzsaure Lösung in eine essigsaure verwandelt ist, fällt sämtliche Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd aus. Man setzt dann noch einige Tropfen Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit von gebildetem essigsaurem Eisenoxyd rötlich erscheint, kocht wieder bis zum Verschwinden dieser Färbung, filtriert heiß und wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, dem man etwas essigsaures Ammoniak zugesetzt hat. Im Filtrate ist die Hauptmenge des Eisens als Oxydulsalz enthalten; dasselbe wird in bekannter Weise bestimmt. Den Niederschlag, welcher die Phosphorsäure enthält, kann man (falls nicht etwa auch Tonerde vorhanden ist) direkt trocknen, glühen und wägen. Bestimmt man dann die Menge des Eisenoxyds in demselben maßanalytisch, so ergibt sich die Menge des Phosphorpentoxyds (P_2O_5) aus der Differenz. (Vergl. S. 310.)

3) Phosphorsäure und Chromoxyd.

a) Man verfährt nach 1) a).

b) Man schmilzt die Substanz mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, löst die Schmelze in Wasser, neutralisiert die Lösung mit Salpetersäure, versetzt mit salpetersaurem Ammon und freiem Ammoniak und fällt die Phosphorsäure durch eine Lösung von Magnesiumnitrat. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure an und fällt die Chromsäure als chromsaures Blei aus.

4) Phosphorsäure und Tonerde.

Man benützt die Methode 1) a).

Phosphorsäure und die Metalle der zweiten Gruppe. [1])

1) Direkte Bestimmung von Calcium (bei Gegenwart von Citronensäure: Passon, Z. ang. **1898.** 776.

Soll lediglich die Phosphorsäure bestimmt werden, wie das häufig bei der Analyse von künstlichen Düngemitteln der Fall ist, so scheidet man dieselbe zweckmäßig durch molybdänsaures Ammon ab und verfährt nach S. 309. Sollen dagegen auch die Metalle bestimmt werden, so benützt man eine der folgenden Methoden:

a) Man fällt die Phosphorsäure nach S. 310 als phosphorsaures Eisen. Im Filtrate können die alkalischen Erden direkt bestimmt werden.

b) Die Substanz wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zuerst mit salpetersaurem Silber, dann mit soviel kohlensaurem Silber versetzt, daß hiedurch die freie Säure neutralisiert wird. Der entstandene Niederschlag enthält neben überschüssigem kohlensaurem Silber sämtliche Phosphorsäure als phosphorsaures Silber; die alkalischen Erden bleiben als Nitrate in Lösung und werden nach Entfernung des gelösten Silbers durch Salzsäure in bekannter Weise bestimmt. Obigen Niederschlag, der die Phosphorsäure enthält, löst man in Salpetersäure, fällt das Silber durch Salzsäure und bestimmt dann die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Phosphorsäure und die Metalle der ersten Gruppe. Man säuert die wässerige Lösung des phosphorsauren Alkalis mit etwas Salzsäure an, fügt eine überschüssige, abgemessene Menge einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte (s. S. 310) hinzu, neutralisiert dann mit Ammoniak und kocht, bis die Lösung farblos geworden ist. Der Niederschlag wird nach S. 310 behandelt, das Filtrat dampft man unter Zusatz von Salzsäure ein, erhitzt den Rückstand bis zur völligen Verjagung der Ammonsalze (s. S. 63) und erhält so die Metalle als Chlorverbindungen.

Beispiele von Phosphaten:

Salze: Natrium- ($PO_4\,H\,Na_2 \cdot 12\,H_2\,O$), Barium- ($PO_4\,H\,Ba$), Calcium- ($(PO_4\,H_2)_2\,Ca \cdot H_2\,O$; $PO_4\,H\,Ca \cdot 2\,H_2\,O$; $(PO_4)_2\,Ca_3$), Magnesium- ($PO_4\,H\,Mg \cdot 7\,H_2O$),

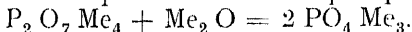
Ammonmagnesium- ($PO_4 NH_4 Mg \cdot 6 H_2 O$) Salz; Wavellit [$(PO_4)_2 (Al O H)_3 \cdot 5 H_2 O$], Apatit [Phosphorit] ($(P O_4)_3 F Ca_5$).

Knochenasche (Gemenge von neutralem phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk), Knochenmehl (entfettete, gedämpfte und zerkleinerte Knochen), Guano (neutraler phosphorsaurer Kalk gemengt mit verschiedenen Ammonsalzen und organischen Substanzen), aufgeschlossener Guano (saurer phosphorsaurer Kalk, Gips, Ammonsalze, organische Substanzen), Superphosphat (Hauptbestandteile: saurer phosphorsaurer Kalk und Gips, freie Phosphorsäure, Eisen- und Tonerdephosphat, neutraler phosphorsaurer Kalk).

Pyrophosphorsäure ($P_2 O_7 H_4$).

Die Pyrophosphorsäure entsteht, wenn man Orthophosphorsäure über 213° erhitzt. Sie bildet eine weiche, glasige Masse; in verdünnter Lösung geht sie bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam unter Wasseraufnahme in Orthophosphorsäure über. Rascher erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen der Lösung, besonders bei Gegenwart von Salzsäure oder Salpetersäure.

Die neutralen Salze der Pyrophosphorsäure bilden sich beim Glühen der Orthophosphate $PO_4 H Me_2$, z. B.: $2 PO_4 H Na_2 = P_2 O_7 Na_4 + H_2 O$. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind alle neutralen pyrophosphorsauren Salze unlöslich oder doch schwer löslich in Wasser, aber löslich in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium. Beim Schmelzen der Pyrophosphate mit Metalloxyden, Hydroxyden oder Carbonaten entstehen die entsprechenden Orthophosphate:

$$P_2 O_7 Me_4 + Me_2 O = 2 PO_4 Me_3.$$

Reaktionen

auf nassem Wege:

Versuchslösung: Man erhitzt etwas $PO_4 H Na_2 \cdot 12 H_2 O$ im Porzellantiegel, glüht schließlich und löst den Rückstand in Wasser (vergl. oben).

Chlorbarium fällt aus den Lösungen der pyrophosphorsaurem Alkalien weißes, pyrophosphorsaures Barium ($P_2O_7Ba_2$), löslich in Salzsäure.

Chlorcalcium: ebenfalls weißer Niederschlag von pyrophosphorsaurem Calcium ($P_2O_7Ca_2$), löslich in Salzsäure.

Magnesiamischung erzeugt in konzentrierter Lösung der pyrophosphorsauren Alkalien einen weißen Niederschlag, $P_2O_7Mg_2$, löslich in viel Wasser und in Säuren. In verdünnter Lösung entsteht durch Magnesiamischung, namentlich wenn letztere im Überschusse angewendet wird, in der Kälte kein Niederschlag,[1]) beim Kochen scheidet sich jedoch auch aus solchen Lösungen pyrophosphorsaures Magnesium aus.

Salpetersaures Silber: weißer, käsiger Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber ($P_2O_7Ag_4$), löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

Eiweisslösung wird in der Kälte durch freie Pyrophosphorsäure nicht koaguliert (Unterschied von der Metaphosphorsäure).

Molybdänsaures Ammoniak fällt reine Pyrophosphorsäure oder deren Salze nicht; bei längerem Stehen oder beim Erwärmen scheidet sich phosphormolybdänsaures Ammoniak aus, da die Pyrophosphorsäure unter diesen Bedingungen in Orthophosphorsäure übergeht (s. S. 317).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Pyrophosphorsaures Magnesium ($P_2O_7Mg_2$). Das pyrophosphorsaure Salz wird entweder durch wiederholtes Eindampfen seiner Lösung mit Salpetersäure oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali in orthophosphorsaures Salz verwandelt. Die gebildete Orthophosphorsäure bestimmt man je nach der Natur der vorhandenen Metalle entweder direkt oder nach vorheriger Abscheidung in der S. 307 beschriebenen Weise als Magnesiumpyrophoshpat.

---

1) S. hierüber Meyer, Z. 19. 148.

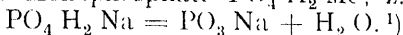
Beispiele von Pyrophosphaten:

Salze: Neutrales Kalium- ($P_2O_7K_4 \cdot 3\,H_2O$), saures Kalium- ($P_2O_7H_2K_2$), neutrales Natrium- ($P_2O_7Na_4 \cdot 10\,H_2O$), saures Natrium- ($P_2O_7H_2Na_2 \cdot 6\,H_2O$), Calcium- ($P_2O_7Ca_2$), Magnesium- ($P_2O_7Mg_2$) Salz.

Metaphosphorsäure (PO_3H).

Die Metaphosphorsäure entsteht beim Auflösen von Phosphorpentoxyd in kaltem Wasser und beim starken Erhitzen von Orthophosphorsäure, welche dabei zuerst in Pyrophosphorsäure übergeht (s. S. 305). Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose glasige Masse (Acidum phosphoricum glaciale), welche an der Luft sehr zerfließlich und in Wasser leicht löslich ist. Kocht man die wässerige Lösung, so geht die Metaphosphorsäure unter Wasseraufnahme in Orthophosphorsäure über.

Die Salze der Metaphosphorsäure bilden sich beim Glühen der Monophosphate PO_4H_2Me; z. B.:

$$PO_4H_2Na = PO_3Na + H_2O.$$ [1]

Umgekehrt kann man die metaphosphorsauren Salze durch längeres Kochen ihrer Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure, sowie durch Schmelzen derselben mit Metalloxyden, Hydroxyden oder Carbonaten in Orthophosphate überführen: $PO_3Me + Me_2O = PO_4Me_3$. (Vergl. „Phosphorsalzperle" S. 104.)

Reaktionen [2]

auf nassem Wege:

Versuchslösung: „Phosphorsalz" wird erhitzt, dann geglüht und der Rückstand in Wasser ge-

1) Je nach der Temperatur, bei welcher diese Zersetzung bewerkstelligt wird, tritt das [illegible] Natrium in verschiedenen Modifikationen au[illegible] besonders Rose P. Ann **76.** 1. — Fleitmann und Henneberg, Ann. **65.** 304. — P. Ann. **78.** 233 u. 338.

2) Über die Reaktionen der drei Phosphorsäuren s. Arnold u. Werner, Ztg. **29.** 1326.

löst (vergl. oben). Zum E i w e i ß - Versuche muß die käufliche f r e i e Säure verwendet werden.

Magnesiamischung fällt Metaphosphorsäure oder deren Salze in verdünnter Lösung n i c h t.

Salpetersaures Silber: w e i ß e r, käsiger Niederschlag von metaphosphorsaurem Silber ($PO_3 Ag$), löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.

Eiweisslösung wird durch eine wässerige Lösung der Metaphosphorsäure schon in der Kälte koaguliert, d. h. das Eiweiß wird in unlöslicher Form abgeschieden.

Molybdänsaures Ammoniak: in der Kälte k e i n Niederschlag; beim Erhitzen fällt gelbes, krystallinisches phosphormolybdänsaures Ammoniak aus. (Bildung von Orthophosphorsäure.)

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Pyrophosphorsaures Magnesium ($P_2 O_7 Mg_2$). Um dasselbe zu erhalten, verwandelt man zunächst die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure, indem man die salpetersaure Lösung wiederholt unter Zusatz von Salpetersäure eindampft. Dann löst man den Rückstand in Wasser oder Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure (eventuell nach vorheriger Abscheidung derselben mittelst molybdänsauren Ammoniaks) durch Magnesiamischung aus.

B e i s p i e l e: Metaphosphorsaures Natrium (glasiges [$2 PO_3 Na \cdot H_2 O$], krystallisiertes [$PO_3 Na \cdot 2 H_2O$], unlösliches (geschmolzenes) [$PO_3 Na$]), metaphosphorsaures Silber ($PO_3 Ag$).

Phosphorige Säure ($PO_3 H_3$).

Die phosphorige Säure entsteht besonders bei der Zersetzung der Trihalogenverbindungen des Phosphors durch Wasser, sowie (neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure) bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Sie bildet durchsichtige, bei 70^0 schmelzende, zerfließliche Krystalle. In verdünnter

wässeriger Lösung geht sie an der Luft unter Sauerstoffaufnahme allmählich, rascher beim Erhitzen mit Salpetersäure, noch schneller durch Oxydation mit Chlor- oder Bromwasser in Phosphorsäure (PO_4H_3) über.

Die phosphorige Säure ist z w e i b a s i s c h (vergl. S. 304): sie bildet Salze der allgemeinen Formeln PO_3H_2Me und PO_3HMe_2. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die meisten anderen Salze dagegen schwer löslich.

Reaktionen

auf nassem Wege (Versuchslösungen PO_3HNa_2 und PO_3H_3):

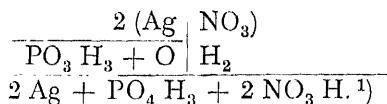
Chlorcalcium fällt aus den Lösungen der phosphorigsauren Alkalien weißes, phosphorigsaures Calcium, PO_3HCa, leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

Chlorbarium: weißer Niederschlag von phosphorigsaurem Barium, PO_3HBa, löslich in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Magnesiamischung erzeugt in v e r d ü n n t e n, p h o s p h o r s ä u r e f r e i e n Lösungen der phosphorigen Säure oder ihrer Salze k e i n e n Niederschlag.

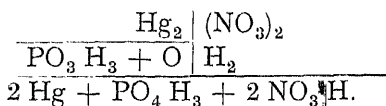
Essigsaures Blei: weißer Niederschlag von phosphorigsaurem Blei, PO_3HPb, unlöslich in Essigsäure.

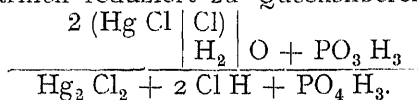
Salpetersaures Silber wird durch k o n z e n t r i e r t e Lösungen der phosphorigen Säure oder ihrer Salze schon in der Kälte, durch v e r d ü n n t e Lösungen beim Erwärmen reduziert unter Ausscheidung von schwarzem, metallischem Silber:

$$\frac{\begin{array}{r|l} 2\,(Ag & NO_3) \\ \hline PO_3H_3 + O & H_2 \end{array}}{2\,Ag + PO_4H_3 + 2\,NO_3H.}$$ [1]

Salpetersaures Quecksilberoxydul beim Erwärmen Abscheidung von grauem, metallischem Quecksilber:

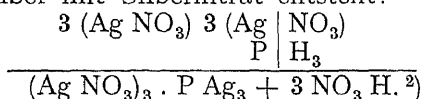
---

1) Vergl. übrigens Rammelsberg, J. soc. **11.** 13.

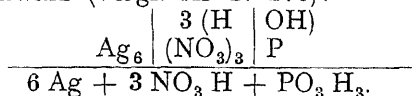
$$\begin{array}{r|l} Hg_2 & (NO_3)_2 \\ \hline PO_3H_3 + O & H_2 \end{array}$$
$$\overline{2\,Hg + PO_4H_3 + 2\,NO_3H.}$$

Quecksilberchlorid wird durch phosphorige Säure beim Erwärmen reduziert zu Quecksilberchlorür:

$$\begin{array}{r|l|l} 2\,(Hg\,Cl & Cl) & \\ & H_2 & O + PO_3H_3 \end{array}$$
$$\overline{Hg_2Cl_2 + 2\,Cl\,H + PO_4H_3.}$$

Durch überschüssige phosphorige Säure wird aus dem gefällten Chlorür beim Kochen graues, metallisches Quecksilber abgeschieden.

Zink reduziert die phosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff ($P\,H_3$). Versetzt man phosphorige Säure [1]) in einem Proberöhrchen mit einem Stückchen Zink, verschließt dann die Öffnung des Röhrchens mit einem Baumwollenpfropf und hält darüber ein mit konzentrierter Silbernitratlösung befeuchtetes Filtrierpapier, so wird die benetzte Stelle des letzteren durch das sich entwickelnde Phosphorwasserstoffgas citronengelb gefärbt, indem eine Verbindung von Phosphorsilber mit Silbernitrat entsteht:

$$\begin{array}{r|l} 3\,(Ag\,NO_3)\;3\,(Ag & NO_3) \\ P & H_3 \end{array}$$
$$\overline{(Ag\,NO_3)_3 \,.\, P\,Ag_3 + 3\,NO_3\,H.}\ ^{2)}$$

Bei anhaltender Einwirkung von Phosphorwasserstoff werden die gelben Flecken schwarz infolge der Ausscheidung von Phosphorsilber und metallischem Silber. Auch auf Zusatz von Wasser werden die gelben Flecken schwarz (vergl. As S. 270):

$$\begin{array}{r|c|l} & 3\,(H & OH) \\ Ag_6 & (NO_3)_3 & P \end{array}$$
$$\overline{6\,Ag + 3\,NO_3\,H + PO_3H_3.}$$

---

1) Phosphorigsaure Salze versetzt man zuerst mit reiner Schwefelsäure. Da Phosphorsäure durch Zink nicht reduziert wird, kann man obige Reaktion benützen, um Phosphorsäure auf einen etwaigen Gehalt an phosphoriger Säure zu prüfen.

2) Poleck u. Thümmel, B. **16.** 2442.

Gewichtsanalytische Bestimmung.[1])

Wägungsformen:

Pyrophosphorsaures Magnesium ($P_2O_7Mg_2$), Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2).

Pyrophosphorsaures Magnesium ($P_2O_7Mg_2$). Man oxydiert zunächst die phosphorige Säure zu Phosphorsäure entweder durch Kochen der Lösung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium oder durch wiederholtes Eindampfen derselben mit starker Salpetersäure.[2]) Waren neben der phosphorigen Säure nur Alkalimetalle vorhanden, so fällt man hierauf die gebildete Phosphorsäure nach S. **307** direkt durch Magnesiamischung. Enthielt dagegen die Substanz Erden oder schwere Metalle, so muß die Phosphorsäure zuerst nach einer der S. **309** gegebenen Methoden abgeschieden werden. Je 1 Mol. des schließlich erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesiums entspricht 2 Mol. phosphoriger Säure.

Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2). Man löst das phosphorigsaure Salz in Salzsäure, fügt einen Überschuß von gepulvertem Quecksilberchlorid hinzu und erhitzt im Wasserbade, bis sich das gebildete Quecksilberchlorür rasch und vollständig abgesetzt hat, was nach zirka zweistündigem Erhitzen der Fall sein wird. Sobald eine abfiltrierte Probe der Flüssigkeit auch bei starkem Kochen vollständig klar bleibt, sammelt man das Quecksilberchlorür auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es mit Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt.[3]) Je 1 Mol. Hg_2Cl_2 entspricht 1 Mol. phosphoriger Säure (s. S. 322).

Trennung.

Phosphorige Säure und Orthophosphorsäure. Man bestimmt zunächst die phosphorige Säure mittelst

---

1) Maßanalyt. Bestimmung: Salzer, Ann **211.** 6. — Kühling, B. **33.** 2914. — Rupp u. Finck, B. **35.** 3691.

2) S. hierüber Geuther, J. pr. (2) **8.** 367.

3) Kraut, Ann. **177.** 275.

Quecksilberchlorid und fällt im Filtrate das überschüssige Quecksilber durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrierte Flüssigkeit enthält nun neben der ursprünglich vorhandenen Orthophosphorsäure auch die bei der Oxydation der phosphorigen Säure durch Quecksilberchlorid entstandene Phosphorsäure. Man fällt beide zusammen durch Magnesiamischung aus und berechnet die Menge der ursprünglich vorhanden gewesenen Phosphorsäure aus der Differenz.

B e i s p i e l e: S a l z e: Natrium- ($PO_3 H Na_2 \cdot 5 H_2 O$), Barium- ($PO_3 H Ba$), Magnesium- ($PO_3 H Mg \cdot 4 H_2 O$), Zink- ($2 PO_3 H Zn \cdot 5 H_2 O$), Kupfer- ($PO_3 H Cu \cdot 2 H_2 O$) Salz.[1])

Stickstoff. N.

(At. Gew. 14,01.)

Der Stickstoff findet sich im elementaren Zustande in der atmosphärischen Luft, welche etwa zu $^4/_5$ ihres Volumens aus Stickstoff besteht; im gebundenen Zustande bildet er einen wesentlichen Bestandteil der Eiweißkörper, der Alkaloide usw., und somit auch der tierischen und pflanzlichen Organismen. Außerdem findet er sich in der Natur noch in Form von salpetersauren Salzen, Ammoniak und dessen Verbindungen.

Gewonnen wird der Stickstoff entweder aus der atmosphärischen Luft, der man den Sauerstoff durch glühendes Kupfer oder brennenden Phosphor entzieht,[2]) oder durch Zersetzung von salpetrigsaurem Ammoniak ($NO_2 NH_4$), welches beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung in Stickstoff und Wasser zerfällt: $NO_2 NH_4 = N_2 + 2 H_2 O$.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas vom spez. Gewichte 0,97 (bezogen

---

1) Über die Zusammensetzung der [illegible] Salze s. besonders Rammelsberg, P. Ann. **131.** 2[illegible] **132.** 481. — B. **9.** 1577. — Kraut, Ann. **177.** 274.

2) Der so gewonnene Stickstoff enthält Argon, Krypton etc.: Ramsay, B. **31.** 3111

auf Luft); von Wasser wird er nur in sehr geringer Menge absorbiert.

Mit anderen Elementen verbindet sich der Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Auf dieser Tatsache beruht der Nachweis, sowie die Bestimmung des Stickstoffs in Gasgemengen: Man läßt die dem Stickstoff beigemengten Gase und Dämpfe (direkt oder nach vorheriger Verbrennung derselben) durch geeignete Absorptionsmittel absorbieren und bestimmt schließlich das Volumen des nicht absorbierten Gases, des Stickstoffs. S. Rauchgasanalyse.

Durch glühende Magnesiumspäne oder durch ein rotglühendes Gemenge von gebranntem Kalk und Magnesia wird jedoch der Stickstoff gebunden unter Bildung von Stickstoffmagnesium, $N_2 Mg_3$ (Methode zur Gewinnung von Argon usw.).

Wir kennen fünf Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs:

Oxyde:		Hydrate:	
$N_2 O_5$	Salpetersäureanhydrid	$NO_3 H$	Salpetersäure
NO_2	Stickstoffdioxyd	— —	
$N_2 O_3$	Salpetrigsäureanhydrid	$NO_2 H$	Salpetrige Säure
NO	Stickoxyd	— —	
N_2O	Stickoxydul	$NO H$	Untersalpetrige Säure.

Im folgenden sollen zunächst die beiden wichtigsten Verbindungen, die Salpetersäure und die salpetrige Säure und im Anschlusse daran das Stickstoffdioxyd, das Stickoxyd und das Stickoxydul besprochen werden. Bezüglich der untersalpetrigen Säure sei auf die Literatur verwiesen.[1])

[1]) Divers, Lond. R. soc Proc. **19.** 425. — van der Plaats, B. **10.** 1507. — Zorn, ibid. 1306. — **11.** 2217. — **12.** 1509. — Thum, M. f. Ch. **14.** 294. — Hantzsch u. Sauer, Ann. **299.** 94. Kirschner, Z. anorg. **16.** 424. — Über die Stickstoff-Wasserstoffsäure ($N_3 H$), welche als Analogon der Halogenwasserstoffsäuren zu betrachten ist, s. Curtius, B. **23.** 3023. — J. pr. (2) **58.** 261.

Salpetersäure (NO_3H).

Die Salpetersäure kommt in der Natur in Form von Salzen vor, von welchen sich namentlich der Natronsalpeter (NO_3Na) in größeren Mengen in Chile vorfindet. Aus diesem (sowie aus dem Kalisalpeter) wurde früher ausschließlich die Salpetersäure durch Zersetzung mittelst konz. Schwefelsäure gewonnen. Jetzt wird zur Darstellung auch die Oxydation des Luftstickstoffs unter dem Einflusse des elektrischen Lichtbogens und seiner hohen Temperatur benützt.[1] Die Salpetersäure kommt entweder als „reine konzentrierte" oder als rote, rauchende Salpetersäure in den Handel.

Die sog. „reine konzentrierte" Salpetersäure ist eine farblose, im höchsten Grade ätzend wirkende Flüssigkeit, meist vom spez. Gewichte 1,4 und dann 65—66 % NO_3H enthaltend. Am Lichte färbt sich die konzentrierte, reine Salpetersäure gelb und rot (Zersetzung unter Bildung von Stickstoffdioxyd).

Als verdünnte Salpetersäure verwendet man in den Laboratorien vielfach eine Säure vom spez. Gewichte 1,2, welche 32 % NO_3H enthält. Jedes beliebige Gemisch von Salpetersäure und Wasser verwandelt sich beim Kochen unter gewöhnlichem Luftdrucke in eine Säure von 68 % NO_3H, d. h. eine konzentrierte Mischung gibt zuerst Salpetersäure, eine verdünntere zuerst Wasser ab, bis die Lösung jenen Konzentrationsgrad erreicht hat. Diese Säure besitzt bei 735 mm Druck den konstanten Siedepunkt von $120,5^0$ C. und hat bei $15,5^0$ das spez. Gewicht 1,414.

Die rote rauchende Salpetersäure verdankt ihre Farbe einem Gehalte an Stickstoffdioxyd (NO_2). Sie hat im höchst konzentrierten Zustande das spez. Gew. 1,55 und enthält dann gegen 8 % NO_2. Erhitzt man eine solche Säure, so geht zunächst der größte Teil des NO_2 weg und es hinterbleibt konzentrierte Säure

1) S. hierüber besonders: N. Caro, die Stickstofffrage. Berlin 1908. — Schönherr, Z. ang. 21. 1633.

vom Siedepunkt 86°. Vermischt man die rauchende Salpetersäure mit Wasser, so findet lebhafte Wärmeentwicklung statt und man erhält eine farblose, verdünnte Salpetersäure: das Stickstoffdioxyd wird durch Wasser in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt. (S. Stickstoffdioxyd.)

Die Salpetersäure des Handels kann verunreinigt sein durch Chlor, wenn der zu ihrer Darstellung verwendete Salpeter Chlormetalle enthielt. Eine solche Säure läßt sich durch fraktionierte Destillation von ihrem Chlorgehalte befreien: Das Chlor ist in den zuerst übergehenden Anteilen der Säure enthalten.

Die gewöhnliche, konzentrierte Salpetersäure, besonders aber die rote, rauchende Salpetersäure sind äußerst kräftige Oxydationsmittel.

Die Salze der Salpetersäure (Nitrate) entsprechen der allgemeinen Formel NO_3 Me und sind sämtlich in Wasser löslich. Im trockenen Zustande erhitzt geben sie Sauerstoff ab; die Alkalisalze verwandeln sich hiebei zunächst in salpetrigsaure Salze (Nitrite), welche bei fortgesetztem Erhitzen noch weiter zersetzt werden; die Nitrate der alkalischen Erden, eigentlichen Erden und schweren Metalle zerfallen meist sofort in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und das betreffende Metalloxyd.

Reaktionen.

auf trockenem Wege:

Alle salpetersauren Salze verpuffen, wenn man sie auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt;

auf nassem Wege (Versuchslösung: NO_3H u. NO_3K):

Indigolösung[1]) wird durch freie Salpetersäure beim Erhitzen gelb gefärbt. Das Indigoblau ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)

1) Bei der Prüfung auf geringe Mengen von Salpetersäure oder salpetersauren Salzen darf man nur wenige Tropfen einer sehr verdünnten Indigolösung anwenden, da sonst die vorhandene Salpetersäure nicht hinreicht, um sämtlichen Indigo zu entfärben, d. h. zu oxydieren.

wird oxydiert zu Isatin ($C_8 H_5 NO_2$). Soll diese Reaktion mit salpetersauren Salzen angestellt werden, so macht man aus denselben zuerst durch Zusatz von reiner Schwefelsäure die Salpetersäure frei.

Eisenvitriollösung wird durch die wäßrigen Lösungen neutraler salpetersaure Salze nicht verändert (Unterschied von salpetrigsauren Salzen). Vermischt man dagegen die Lösung eines salpetersauren Salzes mit dem gleichen Volumen reiner, konzentrierter Schwefelsäure und überschichtet dann die erkaltete Mischung vorsichtig mit einer frisch bereiteten, konzentrierten Eisenvitriollösung, so bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Schichten ein brauner Ring: Der Eisenvitriol wird durch die freigewordene Salpetersäure oxydiert (s. S. 144) und das bei dieser Oxydation entstandene Stickoxydgas wird von dem überschüssigen Eisenvitriol mit brauner Farbe gelöst. Waren nur Spuren von salpetersaurem Salz vorhanden, so entsteht die braune Färbung erst nach einigem Stehen der Mischung. Bei starkem Schütteln sowie beim Erwärmen verschwindet die Färbung wieder: Das Stickoxyd entweicht.

Jodkaliumstärkekleister wird durch verdünnte, reine Salpetersäure nicht blau gefärbt. (Unterschied von salpetriger Säure.)

Zink. Schüttelt man die Lösung eines salpetersauren Salzes mit einer kleinen Menge von Zinkstaub, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei sehr großer Verdünnung Reduktion zu salpetrigsaurem Salz. Die Bildung des letzteren kann man nachweisen, indem man die Flüssigkeit mit Jodkaliumstärkekleister und einigen Tropfen reiner, verdünnter Schwefelsäure versetzt: Es entsteht blaue Jodstärke (s. salpetrige Säure).

Brucin. Fügt man zu einer Lösung von Brucin ($C_{23} H_{26} N_2 O_4$) in konzentrierter Schwefelsäure wenige Tropfen von freier Salpetersäure oder der Lösung eines salpetersauren Salzes, so färbt sich die Flüssigkeit in-

tensiv rot, oder wenn nur Spuren von Salpetersäure vorhanden sind, rotgelb. (Äußerst empfindliche Reaktion.) Die Färbung verschwindet nach einiger Zeit.

Phenolschwefelsäure, erhalten durch Auflösen von Phenol ($C_6 H_5 OH$) in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit wenig Wasser, wird selbst durch Spuren von salpetersauren Salzen (besonders wenn die Lösung der letzteren warm war) intensiv rot gefärbt.

Schwefelsaures Diphenylamin[1]) wird durch Spuren von freier Salpetersäure oder salpetersaurem Salz intensiv blau gefärbt[2]) (Bildung von Diphenylaminblau; salpetrige und unterchlorige Säure, sowie Chlorsäure, überhaupt Oxydationsmittel verhalten sich ebenso.[3]) Durch Zusatz von viel Wasser verschwindet die blaue Färbung wieder.

Gewichtsanalytische Bestimmung.[4])

Wägungsform:

Nitronnitrat[5]) ($C_{20} H_{16} N_4 \cdot H NO_3$). Die Lösung von 0,1—0,15 g Alkalinitrat in 80 ccm Wasser wird im

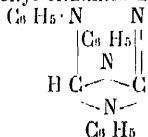
1) ca. 1 mg Diphenylamin [$(C_6 H_5)_2 NH$] wird in etwa 10 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöst (Kopp, B. **5.** 284); hiezu gibt man nur 1—2 Tropfen der Flüssigkeit, welche auf Salpetersäure geprüft werden soll.

2) Relative Grenze der Empfindlichkeit verschiedener Salpetersäurereaktionen: Wagner, Z. **20.** 329.

3) S. hiezu Frerichs, Arch. Pharm. **243.** 80.

4) Zur Analyse von Kali- und Natronsalpeter benützte man früher das Glühen der getrockneten Salze mit Kieselsäure oder Kaliumbichromat: Der Gewichtsverlust soll die Menge des $N_2 O_5$ ergeben. S. Reich, Z. **1.** 86 und Pfeiffer, Z. **18.** 597.

5) „Nitron" ist Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol:

```
C6 H5 · N       N
       |C6 H5| ||
       |  N   ||
   H C—      —C
        \ N /
        C6 H5
```

(Busch, B. **38.** 861.) Sein Nitrat ist äußerst wenig löslich. — Die Methode ist nicht direkt anwendbar bei Gegenwart von Br', J', NO_2', $Cr O_4''$, $Cr_2 O_7''$, $Cl O_3'$, $Cl O_4'$, $(S C N)'$, $Fe (CN)_6$, $C_2 O_4$ und $[C_6 H_2 (NO_2)_3 O]'$.

Becherglase mit verdünnter Schwefelsäure (10—15 Tropfen) vermischt, bis zum beginnenden Sieden erhitzt und nach Entfernung der Flamme mit 12—15 ccm einer 10 proz. Lösung von „Nitron" in 5 proz. Essigsäure versetzt. Man rührt mit kurzem Glasstabe um und läßt erkalten, wobei das Nitrat in seidenartigen Nadeln auskrystallisiert. Dann kühlt man noch 1 Stunde mit Eiswasser, filtriert durch einen bei 105—110° getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel, wobei anfangs schwach zu saugen und die Mutterlauge zum Überspülen des Niederschlages auf das Filter zu benützen ist. Schließlich wird stark gesaugt, der Niederschlag mit insgesamt 10—12 ccm eiskaltem Wasser gewaschen und bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.[1])

Massanalytische Bestimmung.[2])

Alkalimetrische Bestimmungs-Methoden.

Freie Salpetersäure bestimmt man direkt auf alkalimetrischem Wege (s. Alkalimetrie S. 85). Salpetersaure Salze werden bestimmt durch Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak und alkalimetrische Bestimmung des letzteren.

I. Reduktion in alkalischer[3]) Lösung.

a) Prinzip. Der Stickstoff des salpetersauren Salzes wird in alkalischer Flüssigkeit durch eine Legierung von Aluminium, Kupfer und Zink in Ammoniak verwandelt, welches abdestilliert und in einer abgemessenen Menge von überschüssiger $^1/_2$-Normalsäure aufgefangen wird. Den Überschuß der $^1/_2$-Normalsäure titriert man mit $^1/_2$-Normallauge und kann dann

---

1) Gutbier, Z. ang. 18. 496. — Die Zusammensetzung des so gewonnenen „Nitrats" ist zwar nicht ganz konstant, das Resultat aber doch ein genügendes.

2) Kolorimetr. Best.: Noll, Z. ang. 1901. 1317.

3) Sievert, Ann. 125. 293. — Harcourt, J. soc. 15. 385. — Eder, Z. 16. 303. — Devarda, Z. 33. 113. — Modif. Apparat: Pannertz, Z. 39. 318.

die Menge des zu bestimmenden Nitrats berechnen, da jedes Molekül des bei der Reduktion gebildeten Ammoniaks einem Molekül Salpetersäure entspricht. (Restanalyse.)

b) Maßflüssigkeiten. $^1/_2$-n-Schwefelsäure oder -Oxalsäure und $^1/_2$-Normalkali- (oder Natron-) lauge (s. S. **90**).

c) Indikator: Lackmustinktur oder Rosolsäure (s. S. **86**).

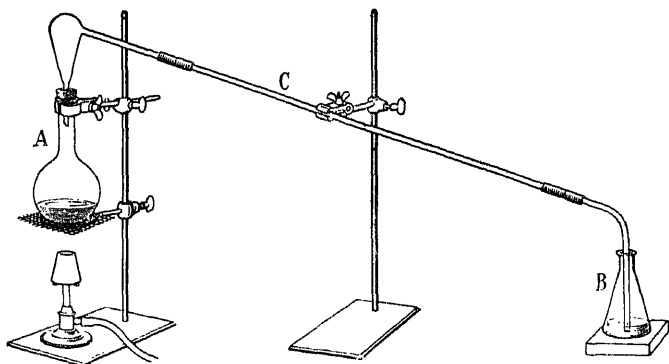



Fig. 36.

d) Ausführung. Man benützt den Apparat Fig. 36: die abgewogene Substanz (ca. 0,5 g) wird in den Kolben A gebracht, die Vorlage B mit einem genau abgemessenen Volumen (a ccm) der $^1/_2$-n-Säure (in genügendem Überschusse) beschickt. Dann fügt man zur Substanz 60 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol, 50 ccm Kalilauge vom spez. Gew. 1,3 und endlich 2—2,5 g von Devardas Legierung[1]) (in Pulverform), stellt sofort die Verbindung zwischen den einzelnen Teilen des Apparates her, leitet die (an sich langsam eintretende) Reaktion durch schwaches Erwärmen ein

1) 45 Teile Aluminium, 50 Teile Kupfer und 5 Teile Zink.

und entfernt hierauf die Flamme. Nach $^1/_2$—1 Stunde ist die Reaktion beendet: die Wasserstoffentwicklung hört auf (Vorsicht betr. Zurücksteigen!). Dann wird das gebildete Ammoniak überdestilliert, anfangs langsam, später rascher, bis die Flüssigkeit in A auf etwa die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens konzentriert ist. Hierauf lüftet man den Stopfen auf A, entfernt den birnförmigen Aufsatz, spült den Kühler und die angefügte abwärts gebogene Röhre ab, gibt den Indikator hinzu und titriert mit dem $^1/_2$-Normalalkali. Verbraucht man hievon b ccm, so wird NO_3 (= x) berechnet aus

$$1000 : \frac{(14{,}01 + 3.16)}{2} = (a-b) : x$$

oder bei bekanntem Äquivalentgewichte[1]) (Ae) des Nitrats dessen Menge x_1 aus

$$1000 : \frac{Ae}{2} = (a-b) : x_1.$$

II. Reduktion in saurer Lösung.[2])

a) Prinzip. Man reduziert mittelst Eisenpulver (Ferrum reductum) und überschüssiger Schwefelsäure, macht dann erst alkalisch, destilliert das Ammoniak über und fängt es wie bei I in einem Überschusse von $^1/_2$-n-Säure auf. (Restanalyse.)

b) Maßflüssigkeiten: $^1/_2$-n-Schwefelsäure oder -Oxalsäure und $^1/_2$-Normalkali- (oder Natron-) Lauge (s. S. 90).

c) Indikator. Lackmustinktur oder Rosolsäure (S. 86).

d) Ausführung. Die Lösung des Nitrats (0,3—0,4 g in ca. 20 ccm Wasser) wird in einem Rundkolben von $^1/_2$ Liter Inhalt mit 5—8 g Ferrum reductum[3]) [nicht Eisenfeile] und 10 ccm Schwefelsäure

1) S. S. 35. Das Äquiv.-Gew. des Kalisalpeters ist gleich dem Molekular-Gew., dasjenige des salpetersauren Bariums = $^1/_2$ Mol.-Gew. etc.

2) Ulsch, Z. 30. 175.

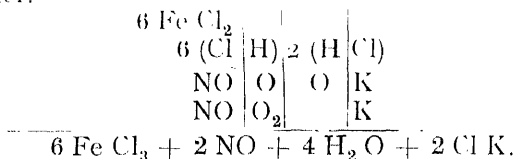
3) Mögliche Verunreinigung: Brandt, Ztg. 23. 22.

(spez. Gew. 1,35 entspr. 45 %) vermischt und in die Öffnung des Kolbens ein kleiner, unten zugeschmolzener Glastrichter gehängt, welcher mit Wasser gefüllt ist und als Kühler dient. Hierauf wird die Mischung mit schwacher Flamme innerhalb etwa 5 Minuten zum Sieden gebracht und noch weitere 5 bis 10 Minuten gekocht. Dann verdünnt man mit 100 ccm Wasser, fügt überschüssige 10proz. Natronlauge (50 bis 60 ccm) hinzu und verbindet den Kolben rasch mit dem birnförmigen Aufsatze und Luftkühler des Apparates Fig. 36 (S. 331), nachdem man schon vorher den Kolben B mit einem abgemessenen, überschüssigen Volumen der $^1/_2$-Normalsäure beschickt hat. Nun wird das gebildete Ammoniak abdestilliert und schließlich der Überschuß der Säure in B zurückgemessen. Bezüglich der Berechnung s. bei I.

Methode von Pelouze.[1]

a) Prinzip. Eisenchlorür wird bei Gegenwart von Salzsäure durch Salpeter oxydiert nach folgender Formel:

$$
\begin{array}{l|l|l|l}
6\,Fe\,Cl_2 & & & \\
6\,(Cl & H) & 2\,(H & Cl) \\
NO & O & O & K \\
NO & O_2 & & K \\
\hline
\end{array}
$$

$$6\,Fe\,Cl_3 + 2\,NO + 4\,H_2O + 2\,Cl\,K.$$

Bestimmt man die Menge des gebildeten Eisenchlorids, so kann man die Menge des Salpeters berechnen, da je 6 Mol. Eisenchlorid 2 Mol. Salpeter entsprechen.

b) Maßflüssigkeiten. Zinnchlorür s. S. 153) und Jodlösung (ibid.).

c) Indikator: Stärkelösung (s. S. 115).

---

1) J. pr. **40.** 324. — Modifiziert von Fresenius, Ann. **106.** 217. — Baillache (C. r. **108.** 1122) empfiehlt die Verwendung von Ferrosulfat an Stelle von Eisenchlorür. — S. auch Débourdeaux, Bull. [3]. **31.** 1.

d) Ausführung. Eine tubulierte Retorte von ca. 200 ccm Inhalt mit langem Halse wird so befestigt, daß letzterer schräg aufwärts gerichtet ist, und an denselben eine mit etwas Wasser beschickte U-Röhre luftdicht angefügt. In die Retorte gibt man etwa 1,5 g Blumendraht und **30**—**40** ccm konzentrierte Salzsäure, leitet dann durch den Tubus luftfreie Kohlensäure (s. S. **151**) ein und erhitzt die Retorte im Wasserbade bis zur völligen Auflösung des Eisens. Nun entfernt man das Wasserbad, läßt im Kohlensäurestrome erkalten, wirft das abgewogene Nitrat in einem Röhrchen durch den Tubus in die Eisenchlorürlösung, verschließt sofort wieder und erhitzt im Wasserbade unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure, bis die anfangs dunkle Lösung die Farbe des reinen Eisenchlorids angenommen hat und bis das aus der U-Röhre entweichende Gas einen mit Jodkaliumstärkekleister befeuchteten Glasstab nicht mehr blau färbt, d. h. bis aus der Retorte kein Stickoxyd mehr entweicht. Dann spült man den Inhalt der Retorte in ein Becherglas und bestimmt die Menge des gebildeten Eisenchlorids nach S. **153**.

Gasometrische Bestimmung.[1])

Methode von Schulze-Tiemann.[2])

a) Prinzip. Das salpetersaure Salz wird bei Ausschluß von Luft mit überschüssiger Eisenchlorürlösung erhitzt; hiedurch wird sämtlicher Stickstoff des Nitrats in Stickoxydgas verwandelt (s. S. **333**),

---

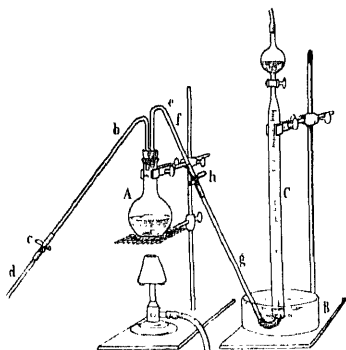
1) Bestimmung aus dem „Wasserstoffdefizit": Ulsch, Z. **30.** 182. — **31.** 392. — Z. ges. Br. **15.** 415. — Gärtner-Walter, Untersuchung des Wassers. 4. Aufl. Braunschweig 1895. S. 166.

2) Tiemann-Gärtner-Walter, l. c. S. 154. (Prinzip von Schloesing, Ann. chim. [3] **40.** 479.) — S. auch Schulze, Wulfert, Z. **9.** 400. — Scheiding, Ztg. **14.** 635. — Spiegel, B. **23.** 1361. (Hiezu R. J. Meyer u. Jacoby, Z. anorg. **27.** 363.) — Schmidt, Ztg. **14.** R. 187. — de Koninck, Z. **33.** 200. — Liechti u. Ritter, Z. **42.** 205. — Bestimmung von Nitrat neben salpetrigsaurem Salz: Meisenheimer und Heim, B. **38.** 3834.

welches man über Natronlauge in einer graduierten Röhre auffängt, so daß das Volumen desselben bestimmt werden kann.

b) Ausführung. Die Lösung des Nitrats wird in das ca. 150 ccm fassende Kölbchen A gebracht; die Glasschale B sowie die (in $^1/_{10}$ ccm geteilte, möglichst enge) Meßröhre C füllt man mit 10 prozentiger, frisch ausgekochter Natronlauge. Man verschließt dann A luftdicht mit einem Kautschukstopfen, dessen Durchbohrungen zwei gebogene Röhren tragen, von welchen b c innerhalb des Kolbens zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen ist und etwa 2 cm unterhalb des Stopfens endigt, während e f genau mit dem Stopfen abschneidet. Die beiden Röhren sind bei c und h durch enge Schläuche mit den Röhren d und g verbunden und durch Quetschhähne verschließbar. Das untere, aufwärtsgebogene Ende von g ist mit einem Kautschukschlauch überzogen, um es vor dem Zerbrechen zu schützen.

Fig. 37

Man öffnet zunächst beide Quetschhähne und erhitzt den Inhalt des Kölbchens zum Kochen, während das Ende der Röhre f g sich innerhalb B befindet. Nach einigen Minuten drückt man mit dem Finger den Schlauch bei h zusammen. Steigt infolgedessen die Lauge schnell bis zum Schlauch empor, so verschließt man diesen mit dem Quetschhahn, führt das Ende von g unter die Meßröhre, kocht weiter bis nur noch 10 ccm Flüssigkeit im Kölbchen enthalten sind, läßt die Röhre d in frisch ausgekochtes Wasser eintauchen und schließt hierauf c mit einem Quetschhahn. Entfernt man nun den Brenner, taucht die

Röhre d in ein Glas mit überschüssiger Eisenchlorürlösung und öffnet den Quetschhahn bei c, so dringt das Eisenchlorür in das Kölbchen ein. In gleicher Weise läßt man noch zweimal Salzsäure in das Kölbchen nachsaugen, schließt den Quetschhahn bei c und erhitzt, bis durch schwaches Aufblähen der Schläuche ein Druck nach außen bemerkbar wird. Nun ersetzt man den Quetschhahn bei h durch den Finger, läßt, sobald der Druck stärker wird, das Stickoxydgas nach C übertreten und erhitzt, bis sich das Gasvolumen in C nicht mehr vermehrt. Hierauf verschließt man das untere Ende der Meßröhre durch ein mit Natronlauge gefülltes Porzellanschälchen und bringt sie in einen großen Glaszylinder, der soweit mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist, daß die Röhre bis zum Hahn untergetaucht werden kann. Nach 15—20 Minuten ergreift man die Röhre bei ihrem Kugelaufsatze, zieht sie soweit aus dem Wasser, daß die Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Röhre gleiches Niveau hat, liest das Volumen (V) des Gases ab und beobachtet Temperatur (t) und Barometerstand (B). Das auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen (V_0) des Stickoxydgases ist dann:

$$V_0 = \frac{V \cdot (B - f)}{(1 + 0{,}003665\ t) \cdot 760}$$

wobei f die Tension des Wasserdampfes für die Temperatur t bezeichnet. (S. die Tabelle im Anhang.)

Die Zahl V_0, multipliziert mit 0,002412 ergibt in Grammen die Menge des Stickstoffpentoxyds (N_2O_5), oder multipliziert mit 0,002769 jene des NO_3 in der analysierten Substanz.

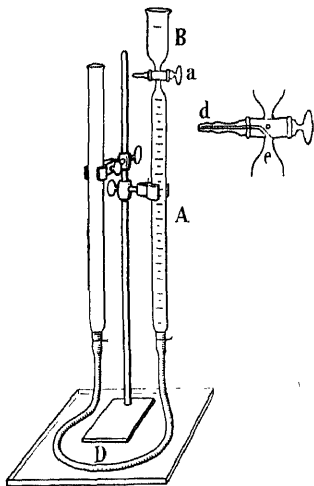
Diese Methode eignet sich besonders zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser, von welchem 100—300 ccm auf 50 ccm zu konzentrieren sind, ehe diese in den Apparat gebracht werden; die Methode verlangt aber sehr sorgfältige Ausführung; insbesondere ist zu beachten, daß die letzten Reste von Stickoxyd

aus überschüssigem Eisenoxydulsalz nur schwer auszutreiben sind.

Methode von Lunge.[1])

a) Prinzip. Salpetersäure wird bei Gegenwart eines Überschusses von konzentrierter Schwefelsäure durch metallisches Quecksilber vollkommen zu Stickoxyd reduziert, dessen Volumen man mißt. Salpetrige Säure und Stickstoffdioxyd verhalten sich jedoch ebenso; man benützt deshalb diese Methode in erster Linie zur Bestimmung des „Gesamt-Stickstoffs" in der sogenannten nitrosen Säure der Schwefelsäurefabriken.[2]) Die Gegenwart von arseniger Säure oder von geringen Mengen organischer Substanzen stört dabei nicht.

Fig. 38.

b) Ausführung. Man stellt den Dreiwegehahn a des „Nitrometers" (Fig. 38) so, daß Röhre A und Trichter B mit einander kommunizieren, gießt in C reines und trockenes Quecksilber ein, bis beide Röhren etwas über die Hälfte gefüllt sind, hebt dann C soweit, daß das Quecksilber gerade in B einzudringen beginnt und läßt endlich das im Trichter befindliche Metall nach passender Drehung des Hahnes durch die Längsbohrung e d in ein Schälchen abfließen. Alsdann setzt

1) B. **11.** 434.

2) Anwendung zur Analyse von salpetersauren Salzen Ind. **4.** 346, von Sprengstoffen Dingl. **262.** 224. — S. ferner Hempel, Z. **26.** 312. — Gantter, Z. **32.** 553. **34.** 25. — Wohl und Poppenberg, B. **36.** 676.

man b e i d e Bohrungen des Hahnes außer Kommunikation mit A und B[1]), stellt C tief und bringt mittelst einer Pipette auf den Boden des Trichters ein genau abgemessenes Volumen der nitrosen Säure, deren Maximalmenge sich natürlich nach dem Volumen des zu erwartenden Stickoxyds zu richten hat und eventuell in einem Vorversuche mit 0,5 ccm Säure zu ermitteln ist. Durch vorsichtige Drehung des Hahnes läßt man zuerst die nitrose Säure und dann noch zweimal je 2—3 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure nach A übertreten, wobei ein Mitreißen der Luft sorgfältig vermieden werden muß. Nachdem der Hahn wieder in die neutrale Stellung verbracht ist, wird das Rohr A aus der federnden Klammer genommen und in schräger Stellung einige Minuten auf und ab bewegt, um die Zersetzung durchzuführen. Sobald das anfangs entstehende Schäumen der Säure verschwunden ist (was bei frisch gereinigtem Apparate längere Zeit beansprucht) und eine weitere Vermehrung des Gasvolumens nicht mehr erfolgt, mißt man die Höhe (h) der Schwefelsäureschicht in A und stellt durch Verschieben der Röhre C deren Quecksilberniveau um $^1/_7$ h höher als jenes in A, damit sich das Gas unter Atmosphärendruck befindet. Nach Ablesung des Gasvolumens V, der Temperatur t und des Barometerstandes B ergibt sich das Gewicht G des S t i c k o x y d s aus der Formel:

$$G = \frac{V \cdot B}{(1 + 0{,}003665\ t) \cdot 760} \cdot 0{,}00134\ g.$$

Will man den Apparat sofort zu einer zweiten Bestimmung benützen, so hebt man C, stellt a so, daß e d mit A kommuniziert und läßt das Gas, die Säure und eine kleine Quantität Quecksilber durch e d austreten. Nach Verbringung des Hahnes in die „neutrale" Stellung kann die neue Analyse beginnen.

---

1) Bei der Anschaffung eines Nitrometers versäume man nicht, zu prüfen, ob der Hahn desselben in dieser „neutralen" Stellung auch wirklich schließt!

Trennung.

Salpetersäure und Phosphorsäure. [1]) Man bestimmt in einer Portion die Salpetersäure nach einer der S. **329** bis **337** angeführten Methoden. Die Phosphorsäure wird in einer zweiten Portion als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Beispiele: Kalisalpeter ($NO_3 K$), Natronsalpeter [Chilesalpeter] ($NO_3 Na$), salpetersaures Barium ($(NO_3)_2 Ba$), salpetersaures Silber ($NO_3 Ag$), salpetersaures Wismut ($(NO_3)_3 Bi \cdot 5 H_2 O$), Schießpulver (durchschnittlich 75 % Kalisalpeter, 10 % Schwefel, 15 % Holzkohle) usw.

Salpetrige Säure ($NO_2 H$).

Man erhält dieselbe (gemengt mit Salpetersäure), wenn man Stärkemehl oder Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,3—1,35) erhitzt und das Gas, welches sich hierbei entwickelt (Salpetrigsäureanhydrid), in eiskaltes Wasser leitet.

Die Alkalisalze der salpetrigen Säure bilden sich, wenn die betreffenden Nitrate für sich oder mit metallischem Blei geschmolzen werden. Sie sind wie die meisten Salze der salpetrigen Säure (Nitrite) sehr leicht löslich in Wasser. Auch in Alkohol löst sich die Mehrzahl der salpetrigsauren Salze auf und dieselben lassen sich so von Salzen der Salpetersäure trennen, die in Alkohol schwer löslich sind. — Das Ammonsalz ($NO_2 NH_4$) entsteht auch durch Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Die salpetrigsauren Salze verpuffen beim Erhitzen auf Kohle ebenso wie die salpetersauren Salze.

1) Bei den Trennungen der einzelnen Säuren von einander wurden nur die wichtigeren und häufiger vorkommenden Säuren berücksichtigt. Betr. qualitativen Nachweis s. die Übersicht am Schlusse des Buches.

auf nassem Wege

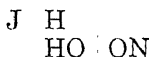
(Versuchslösung : NO_2K oder NO_2Na):

Salpetersaures Kobaltoxydul gibt mit überschüssigem, salpetrigsaurem Kalium unter Zusatz von Essigsäure einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit $(Co(NO_2)_6K_3)$ (s. S. 175).

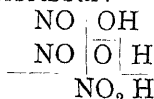
Salpetersaures Silber fällt aus den Lösungen der salpetrigsauren Salze, wenn dieselben nicht zu verdünnt sind, weißes, salpetrigsaures Silber (NO_2Ag), löslich in viel Wasser. Der anfangs flockige Niederschlag verwandelt sich nach kurzer Zeit in Nädelchen.

Indigolösung wird durch eine angesäuerte Lösung eines salpetrigsauren Salzes beim Erwärmen entfärbt.

Jodkaliumstärkekleister. Versetzt man die Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister, so entsteht blaue Jodstärke:

J H
HO ⁞ ON

(Äußerst empfindliche Reaktion; reine Salpetersäure zeigt dieselbe nicht, wohl aber Ozon sowie Wasserstoffsuperoxyd. Bei Gegenwart[1]) der letzteren Substanzen wäre auf salpetrige Säure mittelst Sulfanilsäure oder „Naphtolreagens" zu prüfen; s. unten.)

Essigsäure macht aus salpetrigsauren Salzen salpetrige Säure frei. (Unterschied von Nitraten.) Salpetrige Säure ist aber, namentlich in konzentrierterer Lösung, leicht zersetzbar:

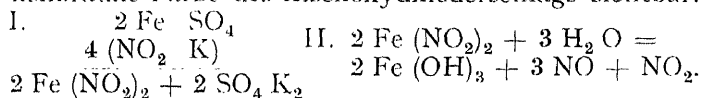
NO ⁞ OH
NO | O | H
NO_2H

so daß eine ursprünglich (NO_3)-freie Nitritlösung durch den Zusatz von Essigsäure (NO_3)-haltig werden

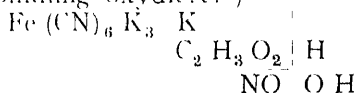
1) Ozon läßt sich nachweisen mittelst einer alkalischen Lösung von Metaphenylendiamin (burgunderrote Färbung; Erlwein u. Weyl, B. **31.** 3158), Wasserstoffsuperoxyd durch Chromsäure (S. 108).

kann, was beim Nachweise der beiden Anionen nebeneinander zu beachten ist.

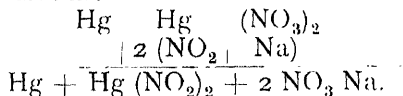
Eisenvitriollösung. Versetzt man die neutrale[1]) Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit überschüssiger Eisenvitriollösung, so entsteht zunächst ein grünlicher Niederschlag, dann nimmt die Flüssigkeit eine tiefbraune Farbe an: das Eisenoxydulsalz wird zu Eisenoxydhydrat oxydiert und das hierbei entstehende Stickoxyd wird von dem überschüssigen Eisenvitriol mit brauner Farbe gelöst. Beim kräftigen Schütteln, besonders rasch beim Erwärmen verschwindet diese wieder (das Stickoxyd entweicht) und es wird die hellbraune Farbe des Eisenoxydniederschlags sichtbar.

I. $2\,Fe\ SO_4$
$4\,(NO_2\ K)$
$2\,Fe\,(NO_2)_2 + 2\,SO_4\,K_2$

II. $2\,Fe\,(NO_2)_2 + 3\,H_2O =$
$2\,Fe\,(OH)_3 + 3\,NO + NO_2$.

Ferrocyankalium: Stark verdünnte Lösungen[2]) von salpetrigsauren Salzen, welche mit einigen Tropfen Ferrocyankalium vermischt sind, färben sich auf Zusatz von wenig Essigsäure stark gelb und entwickeln Stickoxydgas: Ferrocyankalium wird zur Ferriverbindung oxydiert:[3])

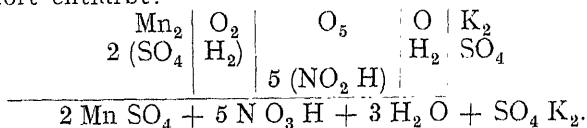
$Fe\,(CN)_6\,K_3\ K$
$C_2\,H_3\,O_2\ H$
$NO\ \ OH$

Salze der Salpetersäure zeigen die Reaktion nicht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: Abscheidung von grauem Metall:

$Hg\ \ Hg\ \ (NO_3)_2$
$2\,(NO_2\ \ Na)$
$Hg + Hg\,(NO_2)_2 + 2\,NO_3\,Na$.

1) Unterschied von salpetersaurem Salz; vergl. S. 328.
2) Eine Probe derselben darf beim Vermischen mit Essigsäure allein weder Färbung noch Gasentwicklung zeigen!
3) Schäffer, Ann. 80. 357. — Deventer, B. 26. 589.

Kaliumpermanganat wird durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von salpetrigsaurem Salz sofort entfärbt:

$$\begin{array}{r|l|c|l|l} Mn_2 & O_2 & O_5 & O & K_2 \\ 2\,(SO_4 & H_2) & & H_2 & SO_4 \\ & & 5\,(NO_2\,H) & & \\ \hline \end{array}$$

$$2\,Mn\,SO_4 + 5\,N\,O_3\,H + 3\,H_2\,O + SO_4\,K_2.$$

Schwefelsaures Diphenylamin verhält sich zu salpetrigsauren Salzen wie zu Nitraten (s. S. 329).

Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure) ($NH_2\,C_6\,H_4\,SO_3\,H$) und **α-Naphtylamin** ($C_{10}\,H_7\,NH_2$). Versetzt man eine Flüssigkeit, welche salpetrige Säure oder deren Salze enthält, mit einigen Tropfen reiner, verdünnter Schwefelsäure, dann mit einer kalt gesättigten, wässerigen Sulfanilsäurelösung und endlich mit wenig α-Naphtylamin (gelöst in 50 prozent. Essigsäure), so entsteht, wenn relativ viel salpetrige Säure zugegen ist, ein roter Niederschlag, bei starker Verdünnung dagegen eine rote Färbung. (Äußerst empfindliche Reaktion.) Die salpetrige Säure führt nämlich die Sulfanilsäure in die entsprechende Diazoverbindung über, die sich dann mit dem α-Naphtylamin zu der intensiv rot gefärbten Azobenzolnaphtylaminsulfosäure ($C_{16}\,H_{13}\,N_3\,SO_3$) verbindet.[1])

Naphthionsaures Natrium (1,4-$C_{10}\,H_6\,(NH_2)\,SO_3\,Na$) und **$\beta$-Naphtol** ($C_{10}\,H_7\,OH$) [„Naphtolreagens"].[2]) Man versetzt die zu untersuchende Lösung (höchstens 10 ccm) mit 10 Tropfen Reagens und 2 Tropfen konz. Salzsäure, schüttelt um und überschichtet die Mischung mit Ammoniak: Bei Gegenwart von Nitriten entsteht

---

1) Diese Reaktion eignet sich (neben der Jodkalium-Stärke-Reaktion) namentlich zum Nachweise von salpetriger Säure in Brunnenwasser. (P. Griess, B. **12.** 427.) — Betr. der Reagentien s. auch Lunge u. Lwoff, Z. ang. **1894.** 349. — Erdmann, Z. ang. **1900.** 33. — Mennicke, ibid. S. 235. 711.

2) 2 g naphthionsaures Natrium und 1 g β-Naphtol werden durch Schütteln mit 200 g Wasser gelöst; die filtrierte Flüssigkeit ist im Dunkeln aufzubewahren. (Riegler, Z **36.** 377.)

an der Grenzschichte ein roter Ring und beim Umschwenken färbt sich die ganze Flüssigkeit rot. (Bildung des entsprechenden Oxyazofarbstoffs.)

Massanalytische Bestimmung.[1])

Die salpetrige Säure kann ebenso wie die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert und dieses alkalimetrisch bestimmt (s. S. **330**) werden oder man benützt die S. **333** beschriebene Methode von Pelouze. Die beiden folgenden Methoden, deren Ausführung eine sehr verdünnte Lösung der salpetrigen Säure oder ihrer Salze voraussetzt, finden hauptsächlich Anwendung zur Bestimmung der salpetrigen Säure im Brunnenwasser, das in der Regel nur sehr geringe Mengen derselben enthält.

Kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst Jodzinkstärkelösung.[2])

a) Prinzip. Man versetzt ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Wassers mit einer abgemessenen Menge von Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Flüssigkeit je nach ihrem Gehalte an salpetriger Säure mehr oder minder stark blau gefärbt wird (s. S. 340). Andererseits gibt man zu einem gleich großen Volumen reinen, destillierten Wassers dieselbe Menge von Jodzinkstärke und Schwefelsäure, und ermittelt nun, wie viel Kubikzentimeter einer sehr verdünnten Kaliumnitritlösung von bekanntem Gehalte nötig sind, um eine gleich starke

---

1) S. auch Grützner, Arch. Pharm. **235. 241**. Oxydation mittelst H_2O_2 und Bestimmung des gebildeten NO_3 mittelst Nitron: Busch, B. **39.** 1401. — Gasometr. Best.: mittelst Nitrometer S. 337, neben Salpetersäure: Meisenheimer u. Heim, B. **38.** 3834. (Vergl. Raschig, B. **38.** 3911.)

2) Trommsdorff, Z. **8.** 358. — Tiemann etc., Anleitung zur Untersuchung von Wasser. 4. Aufl. 1895. S. 198. — Die Methode ist nicht brauchbar bei Gegenwart von Eisenoxydsalzen im Wasser, weil diese ebenfalls Jod ausscheiden. In solchem Falle kann man die Methode Preusse-Tiemann (Bildung eines Azofarbstoffs; l. c. S. **201**) benützen.

Färbung wie bei dem zu untersuchenden Wasser zu erhalten. Aus dem verbrauchten Volumen der Nitritlösung ergibt sich der Gehalt des geprüften Wassers an salpetriger Säure.

b) Maßflüssigkeit. Man löst zirka 22 g geschmolzenes, käufliches Kaliumnitrit in 1 Liter Wasser, nimmt 1 ccm dieser Lösung heraus und verdünnt diesen auf circa 950 ccm. Den genauen Gehalt der so dargestellten Maßflüssigkeit ermittelt man durch Titration mit Permanganat nach S. 345 und stellt dieselbe auf Grund dieser Titration so ein, daß 1 ccm derselben 0,01 mg N_2O_3 entspricht.

c) Indikator. Als solchen benützt man Stärkelösung, deren Wassergehalt zugleich das Lösungsmittel für das als Reagens fungierende Jodzink bildet. Man bereitet die Jodzinkstärkelösung [1]) in folgender Weise: 4 g Stärkemehl werden mit wenig Wasser verrieben und dann allmählich in eine siedende Lösung von 20 g reinem Chlorzink in 100 ccm Wasser eingetragen; man kocht bis zur nahezu vollständigen Auflösung, verdünnt auf 1 L., setzt 2 g trockenes Jodzink hinzu und filtriert. [2]) Die Lösung wird in wohlverschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

d) Ausführung. Man bringt 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einen engen Glaszylinder, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18—20 cm hohe Schicht bildet, und fügt 3 ccm Jodzinkstärkelösung und 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzu. Wird die Flüssigkeit hiedurch sofort tiefdunkel gefärbt, so muß das Wasser in einem bestimmten Verhältnisse so weit verdünnt werden, daß bei einem weiteren Versuche die Reaktion erst nach einigen Minuten eintritt.

Möglichst gleichzeitig mit dieser Probe hat man in 2—4 gleich weiten Cylindern von demselben Glase je 100 ccm reinen, destillierten Wassers mit 1—4 ccm der

---

1) Die als Reagens für qualitative Zwecke benützte Jodkaliumstärkelösung ist weniger haltbar.

2) S. auch Seyda, Ztg. 22. 1086.

Kaliumnitritlösung versetzt und darauf Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure in den obigen Verhältnissen hinzugefügt. Indem man die so erzeugten Färbungen mit jener vergleicht, welche in dem zu untersuchenden Wasser entstand, erfährt man zunächst annähernd den Gehalt des Wassers an salpetriger Säure. Durch mehrmals wiederholte Versuche, bei welchen man je nach dem Resultate des ersten Versuches wechselnde Mengen von Nitritlösung anwendet, gelangt man dazu, in dem zu prüfenden Wasser und in der Vergleichsflüssigkeit denselben Farbenton herzustellen.

Gaben hiebei z. B. 100 ccm des unverdünnten Wassers denselben Farbenton wie 100 ccm reinen Wassers nach Zusatz von 2,5 ccm der obigen Nitritlösung (entspr. 0,000025 g N_2O_3), so enthalten 100000 T. des untersuchten Wassers 0,025 g N_2O_3.

Mußte das Wasser verdünnt werden, so ist natürlich das erhaltene Resultat mit dem betreffenden Verdünnungskoeffizienten zu multiplizieren.

Bestimmung mittelst Kaliumpermanganat.[1])

a) Prinzip. Salpetrige Säure wird in sehr verdünnter Lösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure durch Permanganat oxydiert zu Salpetersäure (s. S. 342). Da die freie salpetrige Säure (namentlich in konzentrierter Lösung) sich leicht zersetzt (s. S. 340), gibt man zu der neutralen oder alkalischen Lösung des salpetrigsauren Salzes direkt überschüssige Permanganatlösung, säuert dann erst mit Schwefelsäure an und mißt den Überschuß des Permanganats zurück. Dies kann geschehen entweder durch Eisenoxydulsalz oder auf jodometrischem Wege; über das letztere Verfahren s. Anhang.

b) Maßflüssigkeiten. Permanganatlösung. Handelt es sich um die Bestimmung größerer

1) Feldhaus, Z. **1.** 426. — Kubel, J. pr. **102.** 229. — Tiemann-Gärtner l. c.

Mengen von salpetriger Säure, so benützt man $^1/_{10}$-n-Lösung mit ca. 3,2 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser (s. S. 138). Im entgegengesetzten Falle wird eine auf das Zehnfache oder noch stärker verdünnte Lösung verwendet.

Ammoniumferrosulfatlösung. 39,22 g reines, krystallisiertes, schwefelsaures Eisenoxydulammoniak (= $^1/_{10}$ Mol. G.) werden genau abgewogen und in 1 Liter gelöst. (Bei Anwendung einer verdünnteren Permanganatlösung muß auch die Eisensalzlösung entsprechend verdünnt werden.)

Man nimmt nun mit der Pipette ein bestimmtes Volumen dieser Lösung heraus, säuert mit Schwefelsäure an und läßt Permanganat bis zur bleibenden Rotfärbung zufließen. Durch diesen Versuch erfährt man 1) das Verhältnis der beiden Maßflüssigkeiten zu einander (dasselbe soll annähernd 1 : 1 sein) und 2) den Titer der Permanganatlösung. Enthielt nämlich das zum Versuche verwendete Volumen der Eisenlösung p g Ammoniumferrosulfat und wurden a ccm Permanganat verbraucht, so ist der Titer der Permanganatlösung in Bezug auf Salpetrigsäureanhydrid (N_2O_3)

$$= \frac{p}{a} \cdot \frac{5 \cdot 76,02}{20 \cdot 392,2} = \frac{p}{a} \cdot 0,04846,$$

da zur Oxydation von 5 Mol. Stickstofftrioxyd (= $5 \cdot 76,02$) ebensoviel MnO_4K nötig ist als zur Oxydation von 20 Mol. Ammoniumferrosulfat (= $20 \cdot 392,2$).[1]

c) Ausführung. Die neutrale oder alkalische Lösung des salpetrigsauren Salzes wird bei gewöhnlicher Temperatur[2] mit einem bestimmten Volumen überschüssiger Permanganatlösung versetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Hierauf

---

1) Mohr (Titriermethoden) empfiehlt das leicht rein zu erhaltende salpetrigsaure Silber als Titersubstanz.

2) Sehr verdünnte Lösungen müssen beim Titrieren eine Temperatur von 15—25° C haben; bei niederer Temperatur wird die Einwirkung des Permanganats auf die frei gemachte salpetrige Säure eine zu langsame.

vermischt man die noch rot gefärbte Flüssigkeit sofort mit einem abgemessenen Volumen der Eisensalzlösung bis zur völligen Entfärbung und titriert endlich den Überschuß der Eisenlösung mit Permanganat zurück. Zieht man von dem verbrauchten Gesamtvolumen der Permanganatlösung diejenige Menge ab, welche dem zugesetzten Ammoniumferrosulfat entspricht, und multipliziert die Differenz mit $\frac{p}{a} \cdot 0{,}04846$, so findet man die Menge des gesuchten Stickstofftrioxyds (N_2O_3).

Die Bestimmung ist so rasch beendet, daß die gleichzeitige Gegenwart geringer Mengen von organischen Substanzen (z. B. in dem zu untersuchenden Brunnenwasser) ohne Nachteil ist.

Die Methode kann (unter der selbstverständlichen Voraussetzung, daß man sehr verdünnte Flüssigkeiten verwendet) auch zur Bestimmung der salpetrigsauren Säure neben Salpetersäure benützt werden.[1])

Jodometrische Form[2]) der Methode: Von dem zu untersuchenden Nitrit wird eine wäßrige Lösung derart bereitet, daß letztere bei völlig reinem Material $^1/_{10}$ Mol. Gewicht enthielte. 20 ccm dieser Lösung versetzt man mit 50 ccm $^1/_{10}$-n-Permanganatlösung und säuert mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) an. Nach fünf Minuten werden 5 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung zugegeben, woraus nach S. 151 der Überschuß des Permanganats die äquivalente Menge Jod ausscheidet. Dieses Jod wird dann sofort mit $^1/_{10}$-n-Thiosulfat zurücktitriert. Die Bestimmung wird dann mit weiteren 20 ccm der Nitritlösung wiederholt (zur Kontrolle).

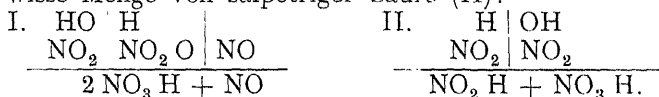
Beispiele. Salze: Kalium- ($2\,NO_2K \cdot H_2O$), Barium- ($Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$), Nickeloxydulkalium- ($Ni(NO_2)_6K_4$), Kobaltoxydkalium- ($Co(NO_2)_6K_3$), Silber- (NO_2Ag) Salz usw.

1) S. v. Lorenz, M. f. Ch. **2.** 815.
2) Raschig, B **38.** 3913 und Privatmitteilung.

Stickstoffdioxyd (NO_2).

Das Stickstoffdioxyd entsteht beim Zusammentreffen von Stickoxydgas mit Sauerstoff (Luft), sowie beim Glühen von salpetersauren Salzen der schweren Metalle. Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein braunrotes, die Schleimhäute stark angreifendes, äußerst giftiges Gas (wesentlich schwerer als Luft), welches durch Druck oder starke Abkühlung zu einer grünlichen Flüssigkeit (N_2O_4) und schließlich zu einer farblosen krystallinischen Masse verdichtet werden kann.

Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Stickstoffdioxyd in Salpetersäure und farbloses Stickoxydgas (I): zugleich entsteht aber auch eine gewisse Menge von salpetriger Säure (II):

$$\text{I.}\quad \frac{\begin{array}{ll} HO & H \\ NO_2 & NO_2O \mid NO \end{array}}{2\,NO_3H + NO} \qquad \text{II.}\quad \frac{\begin{array}{l|l} H & OH \\ NO_2 & NO_2 \end{array}}{NO_2H + NO_3H.}$$

Der letztere Prozeß findet ausschließlich statt, wenn das Stickstoffdioxyd mit viel kaltem Wasser zusammenkommt.

Aus dieser Bildung von salpetriger Säure erklärt sich die Tatsache, daß das Stickstoffdioxyd Jodkaliumstärkekleister blau färbt und Permanganatlösung reduziert.

Dieses Verhalten ermöglicht die maßanalytische Bestimmung des Stickstoffdioxyds in der roten rauchenden Salpetersäure:[1])

Man gießt eine bestimmte Menge der roten Salpetersäure unter beständigem Umrühren in eine große Menge kalten Wassers, so daß neben Salpetersäure nur salpetrige Säure (und kein Stickoxyd) entstehen kann, und bestimmt die gebildete salpetrige Säure nach S. 345 durch Permanganat. Je 1 Mol. NO_2H entspricht nach obiger Formel II 2 Mol. NO_2.

---

1) Feldhaus, Z. 1. 429. — S. auch Grützner, Arch. Pharm. 235. 243. — Bestimmung von Stickstoffdioxyd neben salpetriger Säure: Hasenbach, B. 7. 678.

Stickoxyd (NO).

Stickoxyd entsteht bei der Auflösung gewisser Metalle wie Kupfer, Silber, Zink usw. in Salpetersäure und bei fast allen Oxydationsprozessen, bei welchen Salpetersäure als Oxydationsmittel dient.

Das Stickoxyd ist ein farbloses Gas vom spez. Gewichte 1,037, welches nur durch sehr hohen Druck und gleichzeitige Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann.

Von sauerstofffreiem Wasser und wäßriger Natronlauge wird es nur wenig absorbiert; dagegen wird es in reichlicher Menge aufgenommen von wäßriger Eisenvitriollösung, welche sich hiebei braun färbt, beim Schütteln oder Erwärmen aber unter Abgabe des gebundenen Stickoxydgases sich wieder entfärbt.

Beim Zusammentreffen mit Sauerstoff (Luft) verwandelt sich das Stickoxyd momentan in Stickstoffdioxyd: $NO + O = NO_2$.

Bringt man das Stickoxydgas gleichzeitig mit Wasser und überschüssigem Sauerstoff zusammen, so kann man dasselbe vollständig in Salpetersäure überführen.

Behufs Bestimmung des Stickoxyds in Gasgemengen läßt man dasselbe nach Winkler[1]) durch konz. Eisenvitriollösung oder durch (mit Schwefelsäure angesäuertes) Kaliumpermanganat absorbieren und ermittelt die eintretende Volumenverminderung des vorher gemessenen Gasgemisches. Davis[2]) läßt das Gas von Wasserstoffsuperoxydlösung aufnehmen; es entsteht hiebei Salpetersäure, welche alkalimetrisch bestimmt wird.

Stickoxydul (N_2O).

Salpetersaures Ammoniak zerfällt beim Erhitzen in Stickoxydul und Wasser: $NO_3NH_4 = N_2O + 2OH_2$.

Das Stickoxydul bildet ein farbloses Gas vom spez. Gewichte 1,52 (bezogen auf Luft), mit schwach süß-

1) Lehrbuch der technischen Gasanalyse. — S. auch Böhmer, Z. **21.** 212. — Cavazzi, Z. **21.** 573. — Knorre u. Arndt, B. **32.** 2136.
2) News **41.** 188.

lichem Geruch und Geschmack. Von Wasser wird es reichlich aufgenommen.

Ein glimmender Span entzündet sich in Stickoxydulgas; mit Sauerstoff (oder Luft) zusammengebracht färbt es sich nicht braunrot wie das Stickoxyd.

Betreffs der Bestimmung des Stickoxyduls sei auf den bezüglichen Vorschlag Winklers (Lehrbuch d. techn. Gasanalyse, 2. Aufl. S. 168) verwiesen.

Schwefel. S.

(At. G. 32,06.)

Der Schwefel findet sich in der Natur im elementaren Zustande (meist gemengt mit Gips, Kalk, Ton oder Mergel), ferner in Form von Schwefelwasserstoff (auf vulkanischem Boden und in den Schwefelquellen), in Verbindung mit Metallen (in den Glanzen, Kiesen und Blenden), in Form von schwefelsauren Salzen (Schwerspath, Gips usw.) und endlich als wesentlicher Bestandteil gewisser organischer Verbindungen (der Eiweißstoffe usw.).

Der gewöhnliche Schwefel bildet gelbe Krystalle (rhombische Pyramiden) vom sp. G. 2,07, welche bei 119° zu einer hell gelbroten, leichtbeweglichen Flüssigkeit schmelzen; diese wird bei stärkerem Erhitzen dunkelrot und zähflüssig, in noch höherer Temperatur aber wieder leichtbeweglich. Bei 445° verwandelt sich der Schwefel in Dampf, welcher bei langsamer Abkühlung durch den flüssigen Zustand wieder in kompakten, bei rascher Abkühlung dagegen in feinzerteilten, festen Schwefel, die sog. Schwefelblumen, verwandelt wird. Erhitzt man geschmolzenen Schwefel bei Luftzutritt, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd SO_2 (Schwefligsäureanhydrid), welches leicht an seinem eigentümlichen, stechenden Geruche zu erkennen ist. Der gewöhnliche Schwefel löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff (S_2C) und krystallisiert aus dieser Lösung bei freiwilliger Verdunstung

des Lösungsmittels in gut ausgebildeten rhombischen Pyramiden. Durch konz. Salpetersäure, Königswasser, Chlor- und Brom-Wasser wird er langsam zu Schwefelsäure oxydiert; in ätzenden Alkalien löst er sich beim Erwärmen unter Bildung von Schwefelmetall und thioschwefelsaurem Salz.

Läßt man geschmolzenen Schwefel langsam erstarren, so bilden sich bräunliche klinorhombische, prismatische Krystalle vom sp. G. 1,96, welche jedoch schon nach kurzer Zeit gelb werden und sich allmählich in rhombische Krystalle umwandeln.

Eine dritte Modifikation des Schwefels, der braune amorphe Schwefel, wird erhalten durch Eingießen von geschmolzenem, zähflüssigem Schwefel in kaltes Wasser. Derselbe verwandelt sich ebenfalls nach und nach in die gewöhnliche gelbe Modifikation.

Zum Nachweis von freiem Schwefel benützt man sein charakteristisches Verhalten beim Erhitzen (s. oben) und zur Isolierung desselben aus Gemengen seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Behufs gewichtsanalytischer Bestimmung kann man den Schwefel entweder bei 100° trocknen (darf aber hiebei nicht zu lange erhitzen, weil sich sonst etwas Schwefel verflüchtigt) und dann wägen oder man oxydiert ihn durch rauchende Salpetersäure zu Schwefelsäure und bestimmt diese.

Von den Verbindungen des Schwefels sind für die chemische Analyse von besonderer Wichtigkeit:

1) Die Schwefelsäure
2) die schweflige Säure } und ihre Salze,
3) die Thioschwefelsäure
4) der Schwefelwasserstoff
5) die Schwefelmetalle.

Außer den unter 1—3 angeführten Sauerstoffsäuren des Schwefels sind noch zu erwähnen die Überschwefelsäure ($S_2 O_8 H_2$), die hydroschweflige Säure ($S_2 O_4 H_2$)[1], die Dithionsäure ($S_2 O_6 H_2$), die Trithion-

1) Bernthsen, B. 38. 1048. — Bazlen, ibid. 1057.

säure ($S_3 O_6 H_2$), die Tetrathionsäure ($S_4 O_6 H_2$), und die Pentathionsäure ($S_5 O_6 H_2$), welche jedoch nur anhangsweise besprochen werden sollen.

Schwefelsäure ($SO_4 H_2$).

Die reine Schwefelsäure ist eine farblose Flüssigkeit vom sp. G. 1,85 bei 15°, welche bei niedriger Temperatur erstarrt und bei ca. 330° siedet.

Die rohe (englische) Schwefelsäure des Handels ist meist durch Spuren von organischen Substanzen schwach gefärbt und enthält manchmal etwas Salpetersäure, arsenige Säure und eine geringe Menge von schwefelsaurem Blei[1]) gelöst.

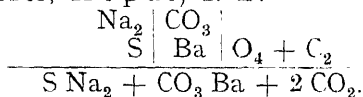
Konzentrierte Schwefelsäure zieht aus der Luft begierig Wasser an; beim Vermischen derselben mit Wasser tritt starke Erwärmung ein. Sehr viele organische Substanzen werden durch konzentrierte Schwefelsäure verkohlt.

Die neutralen Salze der Schwefelsäure sind sämtlich in Alkohol unlöslich oder doch sehr schwer löslich, während die freie Schwefelsäure in Alkohol löslich ist.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

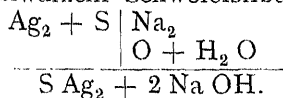
Schmilzt man ein schwefelsaures Salz (Sulfat) mit Soda (eventuell unter Zusatz von Cyankalium) auf Kohle in der Reduktionsflamme, so entsteht Schwefelnatrium (Schwefelleber, Hepar) z. B.

$$\frac{\begin{array}{l|l|l} Na_2 & CO_3 & \\ S & Ba & O_4 + C_2 \end{array}}{S\,Na_2 + CO_3\,Ba + 2\,CO_2.}$$

Das gebildete Schwefelalkali kann man nachweisen 1) durch Übergießen der Schmelze mit einer Säure: Entwickelung vom Schwefelwasserstoff (s. diesen), oder

---

1) Herrührend von den Bleipfannen, in welchen die Schwefelsäure fabrikmäßig konzentriert wird.

2) dadurch, daß man die Schmelze auf ein blankes Silberstück bringt und dort mit Wasser befeuchtet: Bildung von schwarzem Schwefelsilber:

$$\frac{Ag_2 + S \mid Na_2 \quad \mid O + H_2O}{S\,Ag_2 + 2\,Na\,OH.}$$

Die gleiche Reaktion geben jedoch sämtliche Verbindungen des Schwefels.

auf nassem Wege:

Chlorbarium fällt aus Lösungen, welche freie Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze enthalten, weißes schwefelsaures Barium ($SO_4\,Ba$), nahezu unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren (Unterschied von den übrigen in Wasser unlöslichen Baritsalzen, wie Carbonat, Phosphat usw.): Neutrale oder alkalische Lösungen, welche auf SO_4'' geprüft werden sollen, säuert man deshalb vor dem Zusatze von Chlorbarium mit Salzsäure an. Ganz unlöslich ist indes der Niederschlag in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure nicht: In stark sauren und sehr verdünnten Lösungen entsteht erst nach einiger Zeit eine Trübung. Fällt man in der Kälte, so ist der Niederschlag fein verteilt und läßt sich nicht klar filtrieren. In krystallinischer und leicht filtrierbarer Form erhält man ihn dadurch, daß man sowohl die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, als auch die Chlorbariumlösung vor der Fällung zum Kochen erhitzt und heiß mit einander vermischt. Schwefelsaures Barium reißt leicht andere Salze mit nieder, namentlich Chlorbarium, salpetersaures Barium, salpetersaure Alkalien, chlorsaure Salze, Ferrisulfat,[1]) welche Beimengungen durch Waschen mit Wasser nicht völlig entfernt werden können. Von den mitgefällten Alkalisalzen kann man den Niederschlag dadurch befreien, daß man ihn in heißer konz.

1) S. R. Fresenius, Z. **19.** 53. — Lunge, Z. **19.** 419. — J. pr. (2) **40.** 239. — Jannasch u. Richards, J. pr. (2) **39.** 321.

Schwefelsäure löst und die Lösung in Wasser gießt: Schwefelsaures Barium scheidet sich dann frei von Alkalisalzen aus. Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien wird der Niederschlag vollständig in kohlensaures Barium verwandelt; über sein Verhalten beim Kochen mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis s. S. 66.

Strontium-, **Calcium-**, **Blei-** **Salze** erzeugen ebenfalls weiße Niederschläge. Über die Eigenschaften derselben s. S. 70, 73, 202.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Schwefelsaures Barium (SO_4Ba). Die salpetersäurefreie[1]) Lösung wird zum Kochen erhitzt, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit einer heißen Lösung von Chlorbarium in geringem Überschusse versetzt. Hierauf kocht man noch einige Minuten, läßt absitzen, dekantiert die klare Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter, kocht den Niederschlag im Kolben wiederholt mit Wasser aus, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht hier noch mit kochendem Wasser, trocknet, glüht und wägt ihn.[2])

In Säuren unlösliche oder schwer lösliche schwefelsaure Salze zersetzt man zuerst durch kohlensaure Al-

1) Flüssigkeiten, welche salpetersaure oder chlorsaure Salze enthalten, dampft man vor dem Zusatze des Chlorbariums wiederholt mit Salzsäure ein bis zur völligen Zersetzung der Salpetersäure oder Chlorsäure. — Etwa vorhandenes Eisen wird am besten vor Zusatz des Chlorbariums durch Ammoniak als Oxydhydrat gefällt und beseitigt. Nach Küster und Thiel (Z. anorg. **19.** 100) kann man jedoch auch nach Zusatz des Ammoniaks die Flüssigkeit ohne Rücksicht auf den Eisenniederschlag direkt mit der nötigen Menge Chlorbarium versetzen und dann einfach das Eisen durch Salzsäure wieder auflösen, weil nur Ferrisulfat, aber nicht Eisenhydroxyd vom Bariumsulfat festgehalten wird. S. hiezu Lunge, Z. anorg. **21.** 194. — Meineke, Z. **38.** 209.

2) Reinigung des schwefelsauren Bariums von Alkalisalzen oder Chlorbarium: Brügelmann, Z. **16.** 22.

alien. Schwefelsaures Barium muß man zu diesem wecke mit der vierfachen Menge kohlensauren Natronalis schmelzen; SO_4 wird hiedurch in lösliches schwefelures Alkali verwandelt. Schwefelsaures Strontium nd Calcium kann man ebenso behandeln oder auch irekt mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium ochen, oder mit einer Lösung von kohlensaurem Am-.oniak 24 Stunden in der Kälte stehen lassen. Bleiılfat zersetzt man am besten, indem man es bei geöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem[1]) Natrium digeriert. Die gebileten kohlensauren Salze werden abfiltriert und mit 'asser völlig ausgewaschen; im angesäuerten Filate bestimmt man SO_4'' in der oben beschriebenen 'eise durch Chlorbarium.

Massanalytische Bestimmung.[2])

Freie Schwefelsäure bestimmt man auf alkalietrischem Wege (s. S. 85).[3]) Zur Bestimmung hwefelsaurer Salze dienen folgende Methoden.

1) Methode von Clemm zur Bestimmung neutraler schwefelsaurer Alkalien.[4])

a) Prinzip. Setzt man zu der neutralen Lösung nes schwefelsauren Alkalis zuerst überschüssiges Chlorırium und dann sofort eine dem angewandten Chlorırium äquivalente Menge von kohlensaurem Natrium wird durch letzteres das überschüssige Barium gellt, während eine dem zu bestimmenden SO_4 genau [uivalente Menge von kohlensaurem Natrium unver-

1) Bei Anwendung von neutralem kohlensaurem Natrium irde etwas Blei in Lösung gehen Das gebildete kohlensaure ɜi ist in jedem Falle alkalihaltig und muß deshalb nochmals in lpetersäure gelöst werden

2) S. auch Nikaido, Ztg. **26.** R. 264

3) Analyse von rauchender Schwefelsäure: Rosenlecher, Z. **37.** 9. — Tabelle hiezu: Grünhut, Z. **38.** 167.

4) Dingl. **192.** 229. — S. auch Gawalowski, Z **27.** 152 **41.** 4. — Litterscheid und Feist, Arch. Pharm. **237.** 521.

ändert bleibt. Letzteres kann man aber leicht alkalimetrisch bestimmen. Die zur Neutralisation desselben verbrauchte Säure ist äquivalent dem zu bestimmenden Alkalisulfat. (Restanalyse.)

b) Maßflüssigkeiten. Chlorbariumlösung. Man verwendet $\frac{1}{2}$ Normallösung (61,09 g reines kryst. Salz [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$] im Liter).

Lösung von kohlensaurem Natrium: ebenfalls $\frac{1}{2}$ Normallösung (26,52 g wasserfreies Salz im Liter).

$\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure (24,52 g SO_4H_2 im Liter). Die Urprüfung der letzteren kann man mittelst wasserfreien kohlensauren Natriums ausführen (s. S. 90).

Sämtliche Maßflüssigkeiten werden auf einander so eingestellt, daß 1 ccm der einen genau 1 ccm der anderen entspricht.

c) Indikator: Methylorange (s. S. 87).

d) Ausführung. Man versetzt die völlig neutrale, mit dem Indikator versetzte Lösung des schwefelsauren Alkalis in einen Meßkolben mit einem genau abgemessenen Überschusse der Chlorbariumlösung, schüttelt um und läßt sofort die der angewandten Chlorbariumlösung äquivalente Menge Sodalösung zufließen. Hierauf füllt man den Kolben bis zur Marke mit Wasser, schüttelt gut um, filtriert durch ein trockenes Filter und läßt zu einem mit der Pipette abgemessenen Teile des Filtrates $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure bis zum Auftreten der Endreaktion fließen. Wurden hiezu (nach Umrechnung vom Teil aufs Ganze) a ccm der $\frac{1}{2}$ Normalschwefelsäure verbraucht und bezeichnen wir mit M das Molekulargewicht des zu bestimmenden (wasserfreien) schwefelsauren Alkalis, so ergibt sich die Menge (x) des letzteren aus der Proportion:

$$1000 : \frac{M}{4} = a : x.$$

2) Methode von Wildenstein zur Bestimmung schwefelsaurer Alkalien.[1])

a) Prinzip. Die Lösung des schwefelsauren Salzes wird mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge einer Chlorbariumlösung von bekanntem Gehalte versetzt und der Überschuß des Chlorbariums durch eine Lösung von chromsaurem Alkali zurückgemessen.

b) Maßflüssigkeiten. ¼ Normal-Chlorbariumlösung. 30,55 g reines, krystallisiertes Salz ($Ba\,Cl_2 \cdot 2\,H_2O$) werden in 1 Liter Wasser gelöst. Die Richtigkeit der Lösung bezw. ihr Gehalt an Chlorbarium kann leicht durch Gewichtsanalyse kontrolliert werden.

Kaliumbichromatlösung: 18,41 g reinen, schwefelsäurefreien Kaliumbichromats in 1 Ltr. Wasser.

Die Beziehung beider Lösungen zu einander ermittelt man in folgender Weise:

Man bringt etwa 100 ccm Wasser, welches mit einer größeren Menge schwefelsäurefreien Ammoniaks[2]) versetzt wurde, zum Kochen und fügt einige Tropfen Chlorcalciumlösung zu, um das in dem Ammoniak enthaltene kohlensaure Ammoniak zu zersetzen. Die heiße ammoniakalische Flüssigkeit vermischt man mit einer abgemessenen Menge der Chlorbariumlösung und läßt nun die Kaliumbichromatlösung unter zeitweisem Erwärmen zufließen, bis die über dem entstandenen Niederschlage stehende Flüssigkeit bei auffallendem Lichte gelb erscheint. Auf Grund des bei diesem Versuche erhaltenen Resultates stellt man dann die Kaliumbichromatlösung nach S. 35 so auf die Chlorbariumlösung ein, daß 1 ccm der einen Maßflüssigkeit 1 ccm der anderen entspricht.

1) Z. **1.** 313. — Modifiziert von Fleischer, J. pr. (2) **5.** 312. — S. auch Precht, Z. **18.** 521 und Wildenstein, Z. **1.** 432. — Reuter, Ztg. **22.** 357. — Betr. Bestg. kleiner Mengen s. Bruhns, Z. **45.** 573.

2) Dasselbe soll das Kaliumbichromat bei Ausführung der Titration in neutrales Chromat verwandeln.

c) Ausführung. Man übersättigt die etwas angesäuerte Lösung mit Ammoniak, erwärmt zum Sieden, fügt ein paar Tropfen Chlorcalciumlösung, dann eine abgemessene, überschüssige Menge der Chlorbariumlösung zu und läßt schließlich unter zeitweisem Erhitzen die Kaliumbichromatlösung zufließen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit im auffallenden Lichte schwach gelb erscheint. Die Differenz zwischen dem zugesetzten Volumen der Chlorbariumlösung und dem verbrauchten Volumen der Bichromatlösung ergibt dasjenige Volumen Chlorbarium, welches der zu bestimmenden Schwefelsäure entspricht. Beträgt diese Differenz a ccm und bezeichnen wir mit M das Molekulargewicht des zu bestimmenden (wasserfreien) schwefelsauren Alkalis, so ergibt sich die Menge (x) des letzteren aus der Proportion:

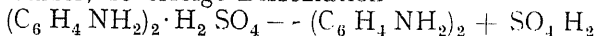
$$1000 : \frac{M}{8} = a : x.$$

3) Benzidin-Methode.[1])

a) Prinzip. Benzidin (Di-p-diamido-diphenyl)

$$H_2 N \cdot H_4 C_6 - C_6 H_4 \cdot NH_2$$

bildet ein äußerst schwer lösliches Sulfat $(C_6 H_4 NH_2) \cdot H_2 SO_4$, so daß mittelst des leicht löslichen Benzidinchlorhydrats $(C_6 H_4 NH_2)_2 \cdot 2 H Cl$ das SO_4'' der löslichen Sulfate[2]) nahezu vollständig ausgefällt werden kann, wenn das Chlorhydrat im Überschusse angewendet wird. Benzidin ist aber eine sehr schwache Base: Verteilt man das abgeschiedene Benzidinsulfat in Wasser, so erfolgt Dissoziation

$$(C_6 H_4 NH_2)_2 \cdot H_2 SO_4 \rightarrow (C_6 H_4 NH_2)_2 + SO_4 H_2$$

und zwar nach allgemeiner Regel um so vollständiger, je mehr von der gebildeten freien Säure durch Zusatz

---

1) Prinzip: W. Müller, B. **35.** 1587. — [illegible] nach Raschig, Z. ang. **16.** 617. 818. **19.** 331. — S. a [illegible] u. Nydegger, Z. ang. **20.** 9. — v. Knorre, Ztg. **29.** R. 29.

2) Z. B.: $(C_6 H_4 NH_2)_2 \cdot 2 (H | Cl)$ / $SO_4 | Na_2$

von Alkali weggenommen wird; außerdem reagiert das Benzidin selbst nicht auf Phenolphtalëin: Folglich kann man in dem gefällten Benzidinsulfat die Schwefelsäure direkt titrieren.

b) Maßflüssigkeit: $\frac{1}{10}$-n-Natronlauge (s. S. 93).

c) Indikator: Phenolphtalëin (S. 88).

d) Ausführung.[1]) Man läßt die möglichst neutrale Sulfatlösung unter Umschwenken in die Benzidinlösung fließen; nach 5 Minuten wird der Niederschlag abgesaugt: In einen Trichter von ca. 200 ccm Inhalt legt man ein Porzellansieb mit oben 40 mm, unten 35 mm Durchmesser, auf dieses 2 Filter von 46 mm Durchmesser, letztere werden angefeuchtet und vorsichtig (mittelst Saugflasche) festgesaugt, wobei gleichzeitig ihr seitlicher Rand mittelst Glasstab zu einem Wulst zusammengedrückt wird. Nun wird dekantiert, der Niederschlag mit Hilfe des Filtrats aufs Filter gespült, jetzt kräftig gesaugt und zweimal mit je ca. 5—6 ccm Wasser (tropfenweiser Zusatz!) ausgewaschen. Dann bringt man den Niederschlag nebst Filter (ohne Verlust) in einen konischen Kolben, fügt 25 ccm Wasser zu, verschließt mit Kautschukstopfen und schüttelt mindestens ½ Minute kräftig durch, bis Papier und Niederschlag möglichst fein verteilt sind. Hierauf spült man Stopfen und Kolbenhals gut ab, erwärmt auf 50°, setzt wenige Tropfen Phenolphtalëin zu und titriert mit $\frac{1}{10}$-n-Lauge (schließlich unter Erhitzen zum Sieden) bis zur bleibenden Rotfärbung.

Schädlich sind Eisenoxydsalze (Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat!) und organische Substanzen.

---

[1]) Fällungsreagens: 40 g Benzidin, mit Wasser gut verrieben, werden im Literkolben nach Zusatz von ca 700 ccm Wasser durch 50 ccm konz Salzsäure in Lösung gebracht; man füllt dann bis zur Marke auf, schüttelt um und filtriert nötigenfalls. Beim Gebrauche wird diese Lösung auf das Zwanzigfache verdünnt und von dem so verdünnten Reagens sind je 150 ccm zur Fällung von je 0,1 g SO_4H_2 anzuwenden.

Trennungen.

Schwefelsäure und Salpetersäure. Man bestimmt in einer Portion die Salpetersäure nach einer der S. 329 bis 337 aufgeführten Methoden, in einer zweiten die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium, nachdem vorher die Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure entfernt worden ist.

Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die Schwefelsäure wird aus salzsaurer Lösung durch Chlorbarium gefällt, das Filtrat durch Schwefelsäure von überschüssigem Barium befreit und dann die Phosphorsäure durch Magnesiamischung abgeschieden.

Beispiele: Schwefelsaures Kalium ($SO_4 K_2$), Glaubersalz ($SO_4 Na_2 \cdot 10 H_2 O$), Anhydrit ($SO_4 Ca$), Gips ($SO_4 Ca \cdot 2 H_2 O$), Cölestin ($SO_4 Sr$), Schwerspath ($SO_4 Ba$), Bittersalz ($SO_4 Mg \cdot 7 H_2 O$), Kiserit ($SO_4 Mg \cdot H_2 O$), Kalialaun ($Al (SO_4)_2 K \cdot 12 H_2 O$), Chromalaun ($Cr (SO_4)_2 K \cdot 12 H_2 O$), Zinkvitriol ($Zn SO_4 \cdot 7 H_2 O$), Eisenvitriol ($Fe SO_4 \cdot 7 H_2 O$), Bleisulfat ($SO_4 Pb$), Kupfervitriol ($SO_4 Cu \cdot 5 H_2 O$) usw.

Schweflige Säure ($SO_3 H_2$).

Das beim Verbrennen des Schwefels an der Luft sowie bei der Reduktion der Schwefelsäure (durch Kohle, Kupfer usw.) entstehende Schwefligsäureanhydrid, SO_2, ist ein farbloses Gas mit stechendem Geruche. Sein spez. Gewicht ist 2,2 (bezogen auf Luft); durch niedrige Temperatur und durch Druck wird es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Schwefligsäureanhydrid wird von Wasser (und von Alkohol) in reichlicher Menge absorbiert: 1 Vol. Wasser kann bei 0° das 79 fache Volumen SO_2 aufnehmen.

Die wäßrige Lösung des Gases reagiert stark sauer und enthält das Hydrat $SO_3 H_2$; dasselbe ist aber wenig beständig, in der Lösung entsteht (abhängig von Konzentration und Temperatur) ein Gleichgewicht: $SO_3 H_2 \rightleftarrows SO_2 + OH_2$. Beim Stehen der Lösung

an der Luft wird unter Sauerstoffaufnahme allmähl Schwefelsäure ($SO_4 H_2$) gebildet.

Von den schwefligsauren Salzen (Sulfiten) sind namentlich die Alkalisalze in Wasser leicht löslich; auch diese nehmen in wäßriger Lösung Sauerstoff aus der Luft auf unter Bildung von schwefelsauren Salzen.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme: Heparbildung (vergl. S. 352);

auf nassem Wege:

Die wäßrige schweflige Säure ist ein kräftiges Reduktionsmittel; so werden Chromsäure (S. 109), Eisenoxydsalze (S. 147), Kupferoxydsalze (S. 227) usw. leicht durch dieselbe reduziert.

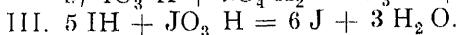
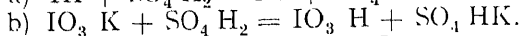
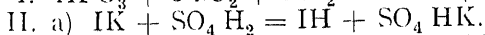
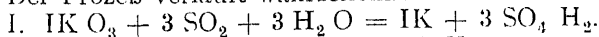
Verdünnte Säuren machen aus schwefligsauren Salzen $SO_3 H_2$ frei, aus welcher dann SO_2 entsteht (s. oben).

Aus verdünnten wäßrigen Lösungen wird das Schwefeldioxyd erst beim Erhitzen ausgetrieben und dann durch den charakteristischen stechenden Geruch bemerkbar. Hält man in die entweichenden Dämpfe einen Glasstab, welcher mit einer Lösung von jodsaurem Kalium[1] ($JO_3 K$) und Stärkekleister befeuchtet ist, so wird Jod ausgeschieden: der Stärkekleister färbt sich blau. Der Prozeß verläuft wahrscheinlich in 3 Phasen:

I. $IKO_3 + 3 SO_2 + 3 H_2O = IK + 3 SO_4 H_2$.

II. a) $IK + SO_4 H_2 = IH + SO_4 HK$.

b) $IO_3 K + SO_4 H_2 = IO_3 H + SO_4 HK$.

III. $5 IH + JO_3 H = 6 J + 3 H_2O$.

Überschüssiges Schwefeldioxyd bewirkt wieder Entfärbung: $SO_3 H_2 + OH_2 + 2 J = SO_4 H_2 + 2 HJ$.

Zink und Salzsäure Bringt man in ein Röhrchen Zink und Salzsäure, dann schweflige Säure oder ein schwefligsaures Salz, so entsteht Schwefelwasserstoff:

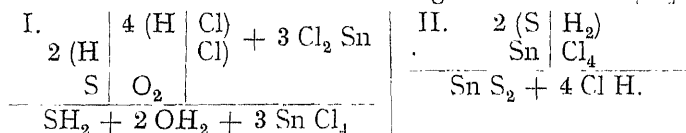
---

1) Dieses darf kein Jodkalium enthalten. S. S. 114.

das entweichende Gas färbt ein mit Bleilösung getränktes Papier braun bis schwarz.[1]) (Sehr empfindliche Reaktion.)

Zinnchlorür. Erwärmt man wäßrige schweflige Säure mit Salzsäure und Zinnchlorür, so scheidet sich nach und nach gelbes Zinnsulfid ab. (Die schweflige Säure wird durch das Zinnchlorür reduziert zu Schwefelwasserstoff [I], welcher einen Teil des gebildeten Zinnchlorids zersetzt unter Ausscheidung von Zinnsulfid [II]:

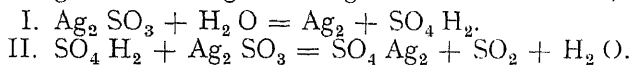
$$\text{I.}\quad \begin{array}{r|c|l} & 4\,(H & Cl) \\ 2\,(H & & Cl) \\ S & O_2 & \end{array} + 3\,Cl_2\,Sn \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{r|l} 2\,(S & H_2) \\ Sn & Cl_4 \end{array}$$

$$\overline{SH_2 + 2\,OH_2 + 3\,Sn\,Cl_4} \qquad\qquad \overline{Sn\,S_2 + 4\,Cl\,H.}$$

Chlorbarium fällt aus den Lösungen der neutralen schwefligsauren Salze weißes, pulvriges, schwefligsaures Barium ($SO_3\,Ba$), sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salzsäure; erwärmt man die salzsaure Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure oder Jodlösung, so fällt schwefelsaures Barium aus.

Salpetersaures Strontium: in neutraler Lösung weißer Niederschlag von äußerst schwer (1: 30000) löslichem Strontiumsulfit. (Sehr empfindliche Reaktion; Unterschied von Thiosulfat.)[2])

Salpetersaures Silber: in neutraler Lösung weißer, käsiger Niederschlag von schwefligsaurem Silber ($SO_3\,Ag_2$), welches beim Kochen mit Wasser grau wird (Ausscheidung von Silber; gleichzeitig entsteht Silbersulfat):

$$\text{I.}\ Ag_2\,SO_3 + H_2\,O = Ag_2 + SO_4\,H_2.$$

$$\text{II.}\ SO_4\,H_2 + Ag_2\,SO_3 = SO_4\,Ag_2 + SO_2 + H_2\,O.$$

Essigsaures Blei fällt weißes, schwefligsaures Blei ($SO_3\,Pb$).

---

1) L. Liebermann, B. **15.** 440, empfiehlt zu dieser Reaktion statt des Zinks Natriumamalgam zu verwenden, da das käufliche Zink Schwefel enthalten und deshalb auch bei Abwesenheit von schwefliger Säure mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickeln kann.

2) Autenrieth u. Windaus, Z. **37.** 290.

Schwefelsaures Zink fällt schwefligsaure Salze in verdünnter Lösung nicht. (Unterschied von Schwefelmetall.)

Zinkvitriol und Nitroprussidnatrium. Man versetzt circa 5 ccm Zinkvitriollösung mit wenigen Tropfen Nitroprussidnatrium und fügt zu dieser Mischung die neutralisierte, auf schweflige Säure zu prüfende Flüssigkeit: Größere Mengen von schwefligsaurem Salz erzeugen sofort einen roten Niederschlag, geringere eine rote Färbung; bei sehr kleinen Mengen kommt letztere erst zum Vorschein, wenn man schließlich noch einige Tropfen Ferrocyankalium zusetzt.[1]) Die Gegenwart von viel Thiosulfat beeinträchtigt die Reaktion.[2])

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Schwefelsaures Barium (SO_4Ba). Die schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert und diese nach S. 354 bestimmt.

Oxydation durch Chlor- oder Brom-Wasser:

Man trägt die verdünnte Lösung der schwefligen Säure oder des löslichen schwefligsauren Salzes in überschüssiges Chlor- oder Brom-Wasser bezw. bromhaltige Salzsäure[3]) ein, verjagt das überschüssige Halogen durch Kochen und fällt dann das entstandene SO_4 durch Chlorbarium.

In Wasser unlösliche, schwefligsaure Salze zersetzt man durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und behandelt dann die so erhaltene Lösung von schwefligsaurem Natrium wie oben angegeben.

---

1) S. hiezu Fages, C. r. **134.** 1143.

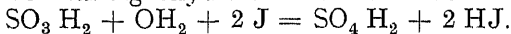
2) Anwendung organ. Farbstoffe: Votoček, B. **40.** 414.

3) Das gewöhnliche Bromwasser, erhalten durch Schütteln von Brom mit kaltem Wasser, enthält nur ca. 3% Brom. Konzentrierte Salzsäure nimmt dagegen unter gleichen Bedingungen bis zu 13% Brom auf.

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung der schwefligen Säure durch Jodlösung.[1])

a) Prinzip. Verdünnte, schweflige Säure wird beim Zusammentreffen mit überschüssiger Jodlösung vollständig oxydiert zu Schwefelsäure:

$$SO_3H_2 + OH_2 + 2J = SO_4H_2 + 2HJ.$$

Der Überschuß des Jods wird durch thioschwefelsaures Natrium zurückgemessen.

b) Maßflüssigkeiten. $\frac{1}{10}$-n-Jodlösung nach S. 263 und -Natriumthiosulfat nach S. 113. Für die Bestimmung des Schwefeldioxyds in Gasgemengen verwendet man zweckmäßiger eine Jodlösung, welche 11,34 g Jod im Liter enthält, weil dann 1 ccm derselben gerade 1 ccm SO_2 (bei 0° und 760 mm) entspricht.

c) Indikator: Stärkelösung (s. S. 115).

d) Ausführung. Behufs Bestimmung von freier, in Wasser gelöster, schwefliger Säure läßt man ein mit der Pipette abgemessenes Volumen derselben in ein ebenfalls gemessenes, aber überschüssiges Volumen der Jodlösung (vom Boden des Kolbens aus) einfließen. Ist der Prozentgehalt der schwefligen Säure nicht höher als 0,15 %, so kann dies direkt geschehen, bei höherem Gehalte verdünnt man die Säure zuvor durch Zusatz von frisch ausgekochtem und erkaltetem Wasser.[2]) Hierauf läßt man zuerst Thiosulfat in geringem Überschusse und

---

1) Bunsen, Ann. **86.** 278. — Volhard, Ann. **242.** 93. — Auf Flüssigkeiten, welche neben schwefliger Säure organische Substanzen enthalten (wie z. B. die Abwässer der Cellulosefabriken), ist diese Methode nicht anwendbar. In solchem Falle muß man die gewichtsanalytische Methode benützen oder man destilliert die schweflige Säure ab und bestimmt sie im Destillate mittelst Jodlösung. — Über alkalimetrische Bestimmung bezw. das Verhalten der schwefligen Säure zu verschiedenen Indikatoren s. Lunge, Dingl, **250.** 530.

2) Lösungen, welche nur 0,75 % SO_2 enthalten, verändern sich schon sehr rasch durch Verdunstung und Oxydation, letztere erfolgt besonders leicht im Momente etwaiger Neutralisation. S. hierüber Raschig, Z. ang. **17.** 580. — Vergl. auch Ruff u. Jeroch, B. **38.** 409. — Rupp, ibid. 1903.

endlich, nach Zusatz von Stärkelösung, wieder Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zufließen. Von dem verbrauchten Gesamt-Volumen der Jodlösung ist diejenige Menge derselben zu subtrahieren, welche dem zugesetzten Thiosulfat entspricht: Die Differenz ergibt das zur Oxydation der schwefligen Säure verbrauchte Volumen Jodlösung; war letztere genau $\frac{1}{10}$ normal, so entspricht jeder Kubikzentimeter derselben 0,0032 g SO_2.

Bei der Analyse löslicher, schwefligsaurer Salze läßt man deren verdünnte Lösung wie

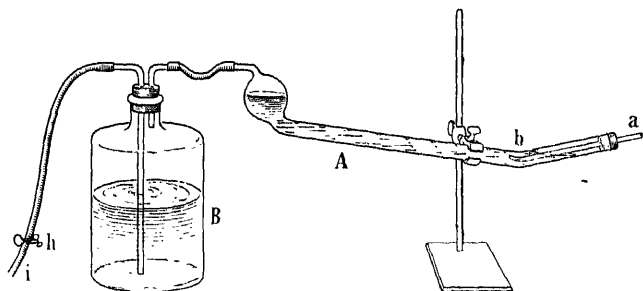



Fig. 39.

oben in die überschüssige Jodlösung einfließen, nachdem die letztere vorher mit einer genügenden Menge von Salzsäure vermischt wurde.

Bei der Bestimmung von Schwefeldioxyd in Gasgemengen kommt das abgemessene Volumen der Jodlösung (mit 11,34 g I im L.) in die Röhre A (Fig. 39), welche mit dem Aspirator B durch einen Schlauch verbunden ist, während das Röhrchen a nach S. 42 mit der Gasquelle in Verbindung gesetzt wird. Nach Entfernung der Luft aus der Gaszuleitung saugt man durch Öffnen des Quetschhahnes h das Gas zunächst gerade bis zum unteren Ende des Röhrchens a b, stellt dann rasch unter i einen Meßzylinder und fängt in diesem das während des weiteren Saugens aus

dem Aspirator auslaufende Wasser auf. Sobald eine genügende Menge von Schwefeldioxyd zur Wirkung gelangt ist, wobei aber keine völlige Entfärbung der Jodlösung eintreten darf, schließt man h, spült den Inhalt von A in ein Becherglas, titriert den Überschuß des Jods in bekannter Weise und mißt andererseits das Volumen V_1 des im Meßzylinder aufgefangenen Wassers. V_1 ist identisch mit dem Volumen des nicht absorbierten Gasrestes unter den jeweiligen Druck- und Temperatur-Verhältnissen, während das Volumen V_2 der beim Versuche verbrauchten Jodlösung das Volumen des Schwefeldioxyds für 0^0 und 760 mm ergibt (s. oben unter b). Man reduziert deshalb V_1 nach S. 44 ebenfalls auf das Normalvolumen $V_{1(r)}$ und findet dann den Prozentgehalt an Schwefeldioxyd aus der Proportion: $(V_{1(r)} + V_2) : V_2 = 100 : x$.

Die Methode ist in diesem Falle also gleichzeitig eine maßanalytische und eine gasometrische.

Für technische Zwecke läßt sich die Methode vereinfachen durch Anwendung des Apparates von Reich (Fig. 40), bei welchem die obige Röhre A durch die Woulfsche Flasche A und der Glasaspirator B durch einen solchen aus Zinkblech ersetzt ist. Die Flasche A wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt, man gibt ein abgemessenes Volumen Jodlösung sowie Stärkelösung hinzu und saugt das Gas in langsamem Tempo und unter häufigem Umschwenken von A durch die Flasche, bis deren Inhalt gerade farblos wird. Die Grundlagen der Berechnung sind die nämlichen wie oben, die erhaltenen Resultate jedoch weniger genau.

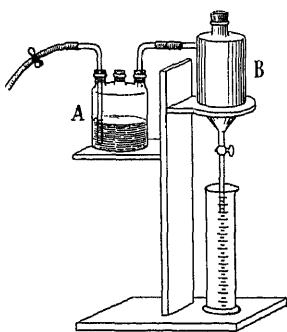



Fig. 40.

Trennungen.

Schwefligsaure und schwefelsaure Salze. 1) Man zersetzt in e i n e r Portion das schwefligsaure Salz durch Kochen mit Salzsäure im Kohlensäurestrome. Zu diesem Zwecke bringt man die abgewogene Probe mit etwas Wasser in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, welcher zwei Röhren trägt, von denen die eine fast bis auf den Boden des Kolbens reicht, während die andere kurz unter dem Stopfen endigt. Man leitet nun durch die längere Röhre Kohlensäure ein, bis die Luft vollständig verdrängt ist, fügt nach raschem Lüften des Stopfens überschüssige Salzsäure hinzu und erhitzt im Kohlensäurestrome bis zur völligen Verjagung des entstandenen Schwefeldioxyds. Hierauf bestimmt man im Rückstande die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium.

In einer z w e i t e n Probe der Substanz oxydiert man die schweflige Säure nach S. **363** und bestimmt dann den Gesamtgehalt an Schwefelsäure. Die Menge des schwefligsauren Salzes wird aus der Differenz berechnet. Vergl. aber Anm. S. 57.

2) Man bestimmt einerseits durch T i t r a t i o n mit Jodlösung nach S. **364** den Gehalt der Substanz an schwefligsaurem Salz, andererseits durch Fällung mit Chlorbarium nach vorheriger Oxydation die Gesamtmenge des Schwefels und berechnet dann die Quantität des schwefelsauren Salzes aus der Differenz.

B e i s p i e l e: Schwefligsaures Kalium ($SO_3 K_2 \cdot 2 H_2 O$), neutrales schwefligsaures Natrium ($SO_3 Na_2 \cdot 7 H_2 O$), saures schwefligsaures Natrium ($SO_3 H Na$) usw.

Thioschwefelsäure ($S_2 O_3 H_2$).

Die Alkalisalze der im freien Zustande äußerst unbeständigen Säure (s. unten) entstehen besonders: 1) wenn man die Lösungen der betreffenden schwefligsauren Salze mit Schwefel kocht, 2) durch langsame Oxydation der Mehrfachschwefelalkalien beim Stehen

ihrer wässerigen Lösungen an der Luft, 3) neben Mehrfachschwefelalkali beim Kochen von Alkalilauge mit Schwefel.

Die Thiosulfate sind im Gegensatze zu den schwefligsauren Salzen in wässeriger Lösung auch bei Luftzutritt ziemlich beständig.

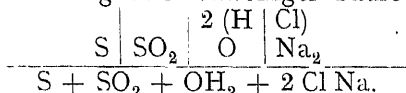
Reaktionen

auf trockenem Wege:

Heparreaktion (S. 352) wie bei Sulfaten;

auf nassem Wege (Versuchslösung $S_2O_3Na_2$):

Verdünnte Säuren scheiden aus Lösungen von Thiosulfaten je nach der Konzentration der Flüssigkeit mehr oder weniger rasch Schwefel aus unter gleichzeitiger Entbindung von schwefliger Säure:

$$\begin{array}{c|c|c|c} & & 2\,(H & Cl) \\ S & SO_2 & O & Na_2 \\ \hline \end{array}$$
$$S + SO_2 + OH_2 + 2\,Cl\,Na.$$

Die Zersetzung erfolgt besonders leicht und vollständig beim Erwärmen.[1])

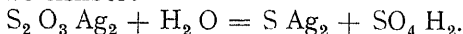
Zink und Salzsäure: Entwicklung von Schwefelwasserstoff wie bei schwefliger Säure (s. S. 361).

Chlorbarium: in nicht zu verdünnter Lösung weißer pulvriger Niederschlag, S_2O_3Ba, schwer löslich in kaltem (1: 480), leichter in heißem Wasser.

Salpetersaures Strontium: kein Niederschlag; S_2O_3Sr löst sich in 3,7 T. Wasser (Unterschied vom Sulfit).[2])

Salpetersaures Silber, im Überschusse angewendet, erzeugt einen weißen, käsigen Niederschlag, löslich in überschüssigem, thioschwefelsaurem Natrium. Der Niederschlag wird rasch schwarz und zersetzt sich beim Erhitzen der Flüssigkeit vollständig unter Ausscheidung von Schwefelsilber:

$$S_2O_3Ag_2 + H_2O = S\,Ag_2 + SO_4H_2.$$

---

1) Existenzdauer der freien Thioschwefelsäure: Landolt, B. **16.** 2958.

2) Autenrieth u. Windaus, Z. **37.** 290.

Essigsaures Blei: weißer, flockiger Niederschlag, S_2O_3Pb, löslich in überschüssigem Natriumthiosulfat. Beim Kochen wird der Niederschlag unter Graufärbung teilweise zersetzt in Schwefelblei und schwefelsaures Blei.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt sofort einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfid.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, im Überschusse angewendet, erzeugt einen weißen, in überschüssigem Thiosulfat löslichen Niederschlag (eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberoxydsalz)[1], welcher in der Kälte rasch gelb und dann braun, beim Kochen aber sofort schwarz wird (Ausscheidung von Quecksilbersulfid, HgS).

Schwefelsaures Zink: Kein Niederschlag. (Unterschied von Schwefelmetallen.)

Zinkvitriol und Nitroprussidnatrium erzeugen in den Lösungen der Thiosulfate keine rote Färbung. (Unterschied von schwefligsauren Salzen; vgl. S. 363.)

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Schwefelsaures Barium (SO_4Ba), Schwefelsilber (SAg_2).

Schwefelsaures Barium (SO_4Ba). Man oxydiert durch rauchende Salpetersäure, indem man letztere in einen Kolben bringt, den Kolben mit einem Trichter bedeckt und nun durch diesen die Lösung des Thiosulfats in kleinen Portionen langsam zufließen läßt.[2] Es findet eine sehr lebhafte Oxydation statt und die Flüssigkeit wird in der Regel durch eine geringe Menge ausgeschiedenen Schwefels milchig getrübt. Schließlich erwärmt man, bis diese Trübung wieder verschwunden ist (so daß also sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure

1) Rose, P. Ann. **33**. 240.

2) Als Oxydationsmittel kann auch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd dienen; in diesem Falle ist nach Zugabe des Thiosulfats (anfangs vorsichtig) auf dem Wasserbade zu erwärmen, schließlich zu kochen und mit Salzsäure anzusäuren.

oxydiert ist), spült die Lösung in eine Porzellanschale und verdampft unter zeitweisem Zusatze von Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf unter Zusatz von Salzsäure und bestimmt in der erhaltenen Lösung die Schwefelsäure nach S. 354.

Schwefelsilber ($S\,Ag_2$). Die Lösung des Thiosulfats wird mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber erwärmt, wobei sich nach S. 368 die Hälfte des im Thiosulfat enthaltenen Schwefels in Form von Schwefelsilber ausscheidet. Das letztere wird nach S. 198 in wägbare Form gebracht.

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung von Alkalithiosulfat durch Jodlösung.[1])

a) Prinzip. Alkalithiosulfat wird durch Jod in tetrathionsaures Alkali verwandelt (s. S. 113). Je 2 At. verbrauchten Jods entsprechen 2 Mol. Thiosulfat.

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Jodlösung (S. 263).

c) Indikator: Stärkelösung (s. S. 115).

d) Ausführung. Zu der mit Stärkelösung versetzten, kalten Auflösung des Thiosulfats läßt man Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung fließen.

Trennungen.

Thiosulfate und schwefligsaure Salze. [2]) 1) Man ermittelt zunächst in einer Probe die Menge des Thiosulfats. Zu diesem Zwecke erwärmt man die Lösung der Substanz mit überschüssigem Silbernitrat; der entstehende Niederschlag enthält die Hälfte des Schwefels des Thiosulfats in Form von Schwefelsilber; außerdem kann er enthalten schwefligsaures Silber und metallisches Silber (letzteres herrührend von der Zersetzung des schwefligsauren Silbers s. S. 362). Man fügt dann über-

1) S. auch Gutmann, Z. 46. 485.
2) S. auch Autenrieth u. Windaus, Z. 37. 297.

schüssiges Ammoniak hinzu, um das schwefligsaure Silber zu lösen, filtriert ab und bestimmt im ausgewaschenen Niederschlage die Menge des Schwefels. (S. später Schwefelmetalle.) In einer andern Portion oxydiert man nach S. **369** sämtlichen Schwefel zu SO_4, fällt letzteres mit Chlorbarium und kann dann aus den erhaltenen Resultaten die Menge der zu bestimmenden Stoffe berechnen.

2) Man löst das Gemisch in einem Meßkolben auf und nimmt mit der Pipette zwei gleich große Volumina heraus. In einer Portion wird durch Oxydation der Gesamtschwefel in Schwefelsäure verwandelt und diese als Bariumsalz bestimmt, die andere versetzt man mit Stärkelösung und ermittelt durch Titration mit Jodlösung, wie viel g Jod nötig sind, um die bekannte Endreaktion hervorzurufen.

Beträgt die Menge des erhaltenen schwefelsauren Bariums B g und die Menge des verbrauchten Jods A g, so kann man die Menge x des dem Thiosulfat entsprechenden Jods und die Menge y des dem schwefligsauren Salz entsprechenden Jods (bezogen auf die zur Analyse verwendete Substanz) berechnen aus den Formeln:

$$x = 0{,}3622 \cdot B - \frac{1}{3} A; \qquad y = \frac{4}{3} A - 0{,}3622 \, . \, B$$ [1])

oder einfacher $y = A - x$.

Sind x und y gefunden, so kann man die Quantitäten der einzelnen Salze leicht berechnen, da je 2 At. Jod 2 Mol. Alkalithiosulfat bezw. 1 Mol. schwefligsauren Salzes entsprechen. (Indirekte Bestimmungen, also nur beschränkt brauchbar, vergl. S. **57** Anm.).

Beispiel: Es soll ein Gemenge von krystallisiertem Natrium-Thiosulfat und -Sulfit analysiert werden. Die beiden mit der Pipette

1) Modifiziert nach Großmann, Z. **18.** 79. — Man erhält obige Formeln durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$x + y = A$$

$$\frac{2\,SO_4Ba}{J} \cdot x + \frac{SO_4Ba}{2\,J} \cdot y = B.$$

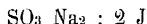
herausgenommenen Proben enthalten je 0,4968 g Substanz. In der einen Probe tritt die Endreaktion ein nach Verbrauch von 31,5 ccm $^1/_{10}$-Normaljodlösung, welche enthalten 0,4 g Jod (= A). Die zweite Portion wird oxydiert; der schließlich erhaltene schwefelsaure Barit wiegt 0,9164 g (= B). Demnach ist

$$x = 0{,}3622 \cdot 0{,}9164 - \frac{1}{3} \cdot 0{,}4 = 0{,}1986 \text{ g J};$$

$$\text{und } y = (0{,}4 - 0{,}1986) = 0{,}2014 \text{ g J}.$$

Die Menge (x_1) des Natriumthiosulfats ergibt sich dann aus der Proportion:

$$S_2O_3Na_2 : J.$$
$$158{,}22 : 126{,}97 = x_1 : 0{,}1986$$
$$x_1 = 0{,}2475 \text{ g } S_2O_3Na_2 \text{ entspr. } 49{,}82\,\%$$

und die Menge (y_1) des schwefligsauren Natriums aus der Proportion:

$$SO_3Na_2 : 2\,J$$
$$126{,}16 : 2 \cdot 126{,}97 = y_1 : 0{,}2014$$
$$y_1 = 0{,}1001 \text{ g } SO_3Na_2 \text{ entspr. } 20{,}14\,\%.$$

Thiosulfate und schwefelsaure Salze. 1) Man bestimmt in e i n e r Portion die Menge des schwefelsauren Salzes durch Fällung mit Chlorbarium, nachdem vorher das Thiosulfat durch Erhitzen mit Salzsäure im Kohlensäurestrome zersetzt wurde (s. S. 367). Die im Kolben verbliebene Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und das SO_4 nach S. 354 mit Chlorbarium gefällt.

Eine a n d e r e Portion oxydiert man nach S. 369 und bestimmt hierauf die Gesamtmenge der Schwefelsäure. Subtrahiert man von dieser diejenige Menge, welche dem ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salz entspricht, so kann man aus der Differenz die Menge des Thiosulfats berechnen, da je 2 Mol. so gefundener Schwefelsäure 1 Mol. Thiosulfat entsprechen.

2) Die verdünnte wässerige Lösung wird mit einer neutralen Silbernitratlösung erwärmt, das ausgeschiedene Schwefelsilber abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Je 1 Mol. so gewonnenen Schwefelsilbers entspricht einem Mol. Thiosulfat. Aus dem Filtrate vom Schwefelsilber fällt man zuerst durch Salzsäure das überschüssige Silber und dann durch Chlorbarium die Schwefelsäure. Von der erhaltenen

Quantität der letzteren muß jene Menge derselben, welche bei der Zerlegung des thioschwefelsauren Silbers (S. 368) entstanden ist, in Abzug gebracht werden.

3) Eine Probe der Substanz wird mit rauchender Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und dann die Gesamtmenge des jetzt vorhandenen SO_4 bestimmt; in einer anderen Probe ermittelt man die Menge des Thiosulfats durch Titration mit Jodlösung (s. S. 370). Die Menge des ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salzes wird aus der Differenz berechnet.

Thiosulfate, schwefligsaure und schwefelsaure Salze. [1])

1) Die Menge des Thiosulfats wird in der S. 370 [Trennung der Thiosulfate und schwefligsauren Salze (1)] angegebenen Weise mittelst einer neutralen Lösung von Silbernitrat bestimmt.

Eine zweite Portion erhitzt man im Kohlensäurestrome mit Salzsäure (s. S. 367), filtriert die nach Verjagung des entstandenen Schwefeldioxyds im Kolben verbliebene Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel ab und fällt dann SO_4 mit Chlorbarium.

In einer dritten Portion oxydiert man nach S. 369 sämtlichen Schwefel zu Schwefelsäure, bestimmt letztere mittelst Chlorbarium und kann dann die Menge des schwefligsauren Salzes aus der Differenz berechnen.

2) Man löst die Substanz in einem Meßkolben und nimmt mit der Pipette drei gleich große Volumina heraus.

In der ersten Portion oxydiert man sämtlichen Schwefel zu SO_4 und fällt letzteres mit Chlorbarium. Die hiebei erhaltene Gewichtsmenge von schwefelsaurem Barium möge mit a bezeichnet werden.

Die zweite Portion erhitzt man, wie S. 367 angegeben wurde, im Kohlensäurestrome mit Salzsäure, verjagt sämtliche schweflige Säure durch Kochen, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und fällt das Filtrat

1) Die beiden hier beschriebenen Methoden dürften nur Näherungswerte geben (ebenso wie anderweitig vorgeschlagene).

durch Chlorbarium. Das erhaltene schwefelsaure Barium (b) entspricht der Menge des ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salzes, dessen Menge somit berechnet werden kann.

Die dritte Portion titriert man nach Zusatz von Stärkelösung mit Jodlösung. Bezeichnen wir mit A die in dem verbrauchten Volumen Jodlösung enthaltene Gewichtsmenge Jod, ferner mit x und y dieselben Größen wie S. 371, so ist in unserem Falle

$$B = (a - b); \text{ also } x = 0{,}3622 \cdot (a - b) - \frac{1}{3} A$$

$$\text{und } y = \frac{4}{3} A - 0{,}3622 \ (a - b).$$

Sind aber x und y gefunden, so kann man die Menge des Thiosulfats, und jene des schwefligsauren Salzes berechnen wie S. 372.

Schwefelwasserstoff (SH_2).

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von unangenehmem Geruche, wie ihn faule Eier entwickeln. Derselbe entströmt, gemischt mit anderen Gasen und Dämpfen, in vulkanischen Gegenden der Erde und bildet sich auch bei der Fäulnis schwefelhaltiger organischer Substanzen. Dargestellt wird der Schwefelwasserstoff meist durch Einwirkung von Salzsäure auf Schwefeleisen.

Das Schwefelwasserstoffgas hat das spez. Gewicht 1,18 (bezogen auf Luft); durch Druck und Kälte läßt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten; es ist sehr giftig.

Wasser von gewöhnlicher Temperatur absorbiert etwa das dreifache Volumen des Gases; die wässerige Lösung desselben, das Schwefelwasserstoffwasser, reagiert schwach sauer; beim Stehen an der Luft tritt allmählich Zersetzung ein unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure.

Reaktionen

Essigsaures Blei[1]) zu einer wässerigen Lösung von Schwefelwasserstoff gesetzt, erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei ($Pb\,S$). Bringt man in eine Atmosphäre, welche Schwefelwasserstoffgas enthält, ein mit Bleiacetatlösung getränktes Papier, so bedeckt sich dasselbe mit einem dunkeln, glänzenden Überzuge von Schwefelblei. (Sehr empfindliche Reaktion.)

Schwefelsaures p-Amidodimethylanilin[2]) $[NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2\,SO_4H_2$. Versetzt man eine auf Schwefelwasserstoff zu prüfende wässerige Flüssigkeit mit ungefähr $\frac{1}{10}$ Volumen rauchender Salzsäure, fügt dann einige Körnchen von schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin, und sobald letzteres gelöst ist, noch **1—2** Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart der geringsten Menge von Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit rein blau (Bildung von Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3S$).[3])

Nitroprussidnatrium ($Fe(CN)_5(NO)Na_2 \cdot 2\,H_2O$) reagiert nicht auf freien Schwefelwasserstoff. Führt man dagegen letzteren durch Zusatz von Kali- oder Natron-Hydrat in Schwefelalkali über und setzt dann Nitroprussidnatrium zu, so entsteht eine intensiv purpurrote Färbung, welche nach und nach wieder verschwindet und wahrscheinlich auf der Bildung eines schwefelfreien Reduktionsproduktes des Nitroprussidnatriums beruht.[4])

Jodlösung wird durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser entfärbt unter Ausscheidung von Schwefel: $2\,J + SH_2 = 2\,JH + S$.

1) Bekanntlich werden alle Metalle der vierten und fünften Gruppe aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt. Zum Nachweis des letzteren bedient man sich jedoch vorzugsweise der Bleisalze, weil gerade diese besonders empfindlich gegen Schwefelwasserstoff sind.

2) E. Fischer, B. **16.** 2234.

3) Bernthsen, B. **16.** 2897.

4) K. A. Hofmann, Z. anorg. **12.** 162.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Schwefelsaures Barium ($SO_4\,Ba$), Schwefelkupfer und Schwefelsäure ($Cu\,S + SO_4\,H_2$).

Schwefelsaures Barium ($SO_4\,Ba$). Im Schwefelwasserstoffwasser kann man den Schwefel durch Erhitzen mit überschüssiger ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung (welche vorher auf Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen ist) direkt in Schwefelsäure überführen und diese in bekannter Weise bestimmen. [1])

Bei der Untersuchung von Mineralwässern (Schwefelquellen) verwandelt man den Schwefelwasserstoff zuerst in Schwefelkupfer:

Man gibt in eine größere (mehrere Liter fassende) Stöpselflasche überschüssiges Kupferchlorid und Salzsäure, tariert die Flasche samt Inhalt, füllt dieselbe dann mit dem Mineralwasser, verschließt gut, bestimmt die Menge des eingefüllten Wassers durch Wägung und läßt die Mischung längere Zeit stehen. Der hiebei entstandene Niederschlag von Schwefelkupfer wird abfiltriert, mit bromhaltiger Salzsäure oxydiert (s. S. **363**) und die Lösung alsdann — nach Entfernung des Brom- und Salzsäureüberschusses durch Eindampfen — mit Chlorbarium versetzt. [2])

Schwefelkupfer und Schwefelsäure ($Cu\,S + SO_4\,H_2$). Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in einem Gasgemenge saugt man dieses zuerst behufs völliger Trocknung durch ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr, dann durch mehrere U-förmige Röhren, welche zu $\frac{5}{6}$ mit Kupfervitriolbimsstein, zu $\frac{1}{6}$ mit Chlorcalcium gefüllt sind und vor und nach dem Versuche gewogen werden. Die

---

1) Classen u. Bauer, B. **16.** 1061. — S. auch Eliasberg, B. **19.** 320. — Anwendung der Methode auf Schießpulver u. einzelne organ. Schwefelverbindungen: Petersen, Z. **42.** 406.

2) R. Fresenius, Z. **14.** 321.

Gewichtszunahme derselben ergibt direkt die Menge des zu bestimmenden Schwefelwasserstoffs, der sich mit dem Kupfervitriol umsetzt nach der Formel: $Cu SO_4 + SH_2 = Cu S + SO_4 H_2$.

Als Maß für das Volumen des verwendeten Gasgemenges dient hier wie S. 365 (Bestimmung des Schwefeldioxyds) die Quantität des aus dem Aspirator ausgetretenen Wassers. Bezüglich einer etwaigen Umrechnung des Resultats in Volumenprozente s. die Tabelle (Litergewichte der Gase) im Anhange und die Berechnung S. 366.

Den zur Füllung der U-Röhren nötigen Kupfervitriolbimsstein bereitet man sich in folgender Weise:[1])

60 g Bimsstein (in erbsengroßen Stücken) werden in einer Porzellanschale mit einer heißen konzentrierten Lösung von 30—35 g Kupfervitriol übergossen; die so erhaltene Masse bringt man unter stetem Umrühren zur Trockne und erwärmt sie dann circa 4 Stunden in einem Luftbade auf 150—160°. Das fertige Präparat muß in gut schließendem Glase aufbewahrt werden.

Massanalytische Bestimmung.[2])

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Jodlösung (Dupasquier).

a) Prinzip. Schwefelwasserstoff wird in verdünnter Lösung durch Jod vollständig zersetzt unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Jodwasserstoff (s. S. 375). Da bei allmählichem Zusatze der Jodlösung durch Verdunstung ein Verlust an Schwefelwasserstoff entstehen könnte, setzt man die Jodlösung sofort im Überschusse zu und mißt den Überschuß durch Natriumthiosulfat zurück.[3]) (Restanalyse.)

1) R. Fresenius, Z. **10.** 77.

2) S. außerdem Classen-Mohr Titriermethoden. 7. Aufl. 257 u. 530.

3) S. Willm, C. r. **86. 544.** Anm.

b) Maßflüssigkeiten. $\frac{1}{10}$-n-Jodlösung (S. 263)[1]) und $\frac{1}{10}$ Thiosulfat nach S. 113.

c) Indikator: Stärkelösung (s. S. 115), wenn überhaupt nötig (vergl. S. 113).

d) Ausführung. Bei der Analyse von Schwefelwasserstoffwasser vermischt man ein abgemessenes Volumen desselben mit einer abgemessenen überschüssigen Menge der Jodlösung und mißt deren Überschuß durch Thiosulfat zurück.

Zur Untersuchung von Gasgemengen benützt man die S. 364 für gasförmiges Schwefeldioxyd angegebene Jodlösung, sowie den Apparat Fig. 39 und das dort beschriebene Verfahren. [2])

Schwefelmetalle.

Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen (Sulfüre bezw. Sulfide) zerfallen in zwei Gruppen, in solche, welche in Wasser löslich sind, — die Verbindungen des Schwefels mit den Alkalien und alkalischen Erden — und in solche, welche in Wasser unlöslich sind — die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle.

Die ersteren finden sich in der Natur in sehr geringer Menge in manchen Schwefelquellen. Dagegen spielen sie in der chemischen Industrie (z. B. in der Sodafabrikation) eine wichtige Rolle, indem sie in großer Menge als Zwischenprodukte oder Nebenprodukte auftreten. Bei Luftzutritt sind sie namentlich in wäßriger Lösung leicht veränderlich, indem sie sich unter Sauerstoffaufnahme in Thiosulfate, schwefligsaure und schwefelsaure Salze verwandeln.

Verbindungen des Schwefels mit den schweren Metallen kommen in der Natur in reichlicher Menge vor als sog. Glanze, Blenden und

---

1) Brunck, Z. 45. 541 empfiehlt $\frac{1}{100}$-n-Lösung.

2) Anwendung der Bunteschen Bürette zu dieser Bestimmung: Bunte, J. f. Gasbel. 31. 898 — Behrend und Kast, Dingl. 270. 423. — Leybold, J. f. Gasbel. 33. 280

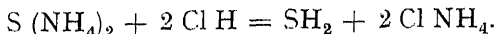
Kiese, welche sowohl für die Fabrikation der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze als auch für die Gewinnung der betreffenden Metalle selbst von größter Bedeutung sind. Sie sind sämtlich unlöslich in Wasser; in feinverteiltem Zustande der Luft dargeboten, nehmen einige von ihnen (z. B. Schwefelkies) langsam Sauerstoff auf und verwandeln sich in Sulfate.

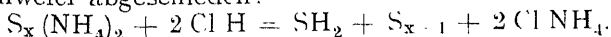
a) In Wasser lösliche Schwefelmetalle.

Reaktionen

auf nassem Wege (Versuchslösung Schwefelammonium):

Verdünnte Säuren: Entwickelung von Schwefelwasserstoff (nachweisbar durch Bleipapier, s. S. 375), z. B.

$$S\,(NH_4)_2 + 2\,Cl\,H = SH_2 + 2\,Cl\,NH_4.$$

Aus der Lösung eines M e h r f a c h schwefelmetalls z. B. aus gelbem Schwefelammonium, wird gleichzeitig Schwefel abgeschieden:

$$S_x\,(NH_4)_2 + 2\,Cl\,H = SH_2 + S_{x-1} + 2\,Cl\,NH_4.$$

Nitroprussidnatrium ($Fe\,(CN)_5\,(NO)\,Na_2 \cdot 2\,H_2\,O$) erzeugt in den wäßrigen Lösungen der Schwefel a l k a l i e n eine intensiv purpurrote Färbung, welche nach und nach wieder verschwindet. (Äußerst empfindliche Reaktion, s. S. 375).

Schwefelsaures Zink fällt weißes Schwefelzink (Unterschied von schwefligsauren Salzen und Thiosulfaten).

Salpetersaures Silber f ä l l t a u c h b e i G e g e n w a r t v o n ü b e r s c h ü s s i g e m A m m o n i a k schwarzes Schwefelsilber ($S\,Ag_2$).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Schwefelsaures Barium ($SO_4\,Ba$), Schwefelkupfer und Schwefelsäure ($S\,Cu + SO_4\,H_2$), Schwefel.

Schwefelsaures Barium ($SO_4\,Ba$). Man oxydiert sämtlichen Schwefel des Schwefelmetalls mittelst am-

moniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung (S. 369) oder mittelst Brom zu Schwefelsäure und bestimmt diese durch Chlorbarium.

O x y d a t i o n v o n l ö s l i c h e n S c h w e f e l m e t a l l e n d u r c h B r o m:

Man bringt in einen Kolben überschüssiges Bromwasser oder bromhaltige Salzsäure (s. S. 363), steckt in den Hals des Kolbens einen kleinen Trichter und gießt nun durch diesen die Lösung des Schwefelmetalls in kleinen Portionen so ein, daß eine neue Portion erst dann zugegeben wird, wenn der beim vorhergehenden Zusatze ausgeschiedene Schwefel sich wieder klar gelöst hat, d. h. vollständig zu Schwefelsäure oxydiert ist. Nach beendigter Oxydation wird der Inhalt des Kolbens mit Salzsäure versetzt und eingedampft, zum Rückstande Wasser gegeben und SO_4'' aus der heißen Lösung mittelst $Ba^{\cdot\cdot}$ gefällt.

Schwefelkupfer und Schwefelsäure ($S\,Cu + SO_4\,H_2$). Man zersetzt das Schwefelmetall durch Zusatz von Salzsäure, treibt den entstandenen Schwefelwasserstoff durch Erhitzen vollständig aus und fängt denselben in Absorptionsröhrchen auf, welche mit Kupfervitriolbimsstein (s. S. 377) gefüllt sind und vor und nach dem Versuche gewogen werden.

Zur Ausführung dient der Apparat Fig. 41.

In den mit einem kleinen Rückflußkühler in Verbindung stehenden Kolben A kommt die abgewogene (oder abgemessene) Menge der Substanz mit etwas Wasser; von den U-förmigen Röhren enthält a nur in dem unteren Teile Chlorcalcium, während b ganz damit gefüllt ist; die Röhren c und d sind mit Kupfervitriolbimsstein und Chlorcalcium beschickt, sie werden vor der Einschaltung in den Apparat gewogen; e enthält nur Chlorcalcium, um das Eindringen von Feuchtigkeit in die Röhre d abzuhalten. Sobald der ganze Apparat luftdicht zusammengestellt ist, füllt man den Trichter f mit Salzsäure und läßt diese durch Öffnen des Quetschhahnes g in den Kolben eindringen, bis durch weiteren

Säurezusatz eine Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten ist. Nun erhitzt man einige Zeit zum Kochen, verbindet dann das Ende der Röhre e durch einen Kautschukschlauch mit einem Aspirator, entfernt f, öffnet den Quetschhahn g und saugt einige Minuten durch den ganzen Apparat Luft, welche man vor dem Eintritte in den Kolben A ein mit Kalilauge gefülltes Kölbchen passieren läßt. Schließlich werden die Röhren c und d

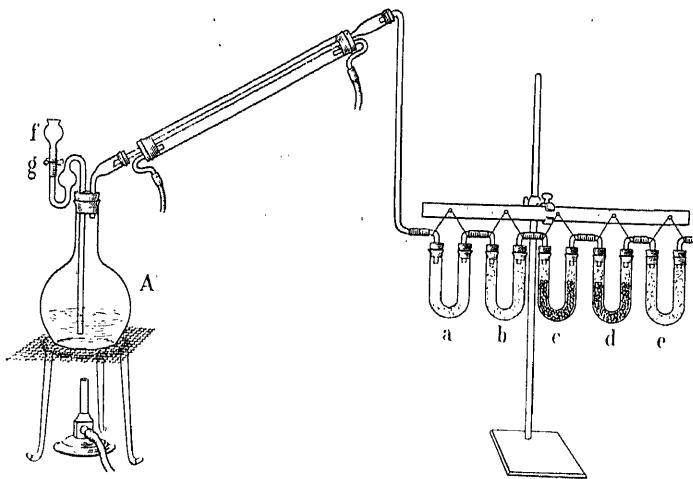



Fig. 11.

zurückgewogen; ihre Gewichtszunahme ergibt die Menge des Schwefelwasserstoffs.

Schwefel. Werden Mehrfachschwefelmetalle nach der eben beschriebenen Methode zersetzt, so wird der sog. überschüssige Schwefel (s. S. 379) beim Zusatze der Salzsäure im Entwickelungskolben ausgeschieden. Man sammelt denselben nach völliger Verjagung des Schwefelwasserstoffs auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet anfangs bei 70°, dann kurze Zeit bei 100°, läßt erkalten und wägt.

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung von Einfachschwefelalkalien durch ammoniakalische Silberlösung.[1])

a) P r i n z i p. Aus den Lösungen der Einfachschwefelalkalien wird durch ammoniakalische[2]) Silberlösung aller Schwefel als schwarzes, in Ammoniak unlösliches Schwefelsilber ($S\,Ag_2$) gefällt.

b) M a ß f l ü s s i g k e i t. Zur Bestimmung von Schwefelkalium löst man **19,56** g, zu der von Schwefelnatrium **27,62** g, reines metallisches Silber in Salpetersäure, fügt 250 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu und verdünnt auf 1 Liter. Jeder Kubikzentimeter der Silberlösung entspricht dann 0,01 g des betreffenden Schwefelalkalis.[3])

c) A u s f ü h r u n g. Die wäßrige Lösung der Substanz wird mit Ammoniak versetzt und zum Sieden erhitzt. Hierauf läßt man zu der heißen Flüssigkeit die Silberlösung zufließen, bis auf weiteren Zusatz von Silberlösung kein Niederschlag mehr entsteht.

Trennungen.

Lösliche Schwefelmetalle und Thiosulfate. 1) Man schüttelt die Lösung mit aufgeschlämmtem, kohlensaurem Cadmium; dieses setzt sich mit dem vorhandenen Schwefelmetall um unter Bildung von unlöslichem Schwefelcadmium und löslichem, kohlensaurem Alkali. Man filtriert ab, oxydiert den ausgewaschenen Niederschlag mit bromhaltiger Salzsäure (s. S. 363) und bestimmt das gebildete SO_4 durch Chlorbarium. Die von dem Schwefelcadmium abfiltrierte Flüssigkeit erwärmt man mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat, fügt dann überschüssiges Ammoniak hinzu, um das

---

1) Lestelle, C. r. **55.** 739.

2) Die Anwendung einer a m m o n i a k a l i s c h e n Silberlösung ermöglicht die Bestimmung von Schwefelalkali neben kohlensauren Alkalien (z. B. bei der Analyse der Soda), da nur das Schwefelsilber in Ammoniak unlöslich ist.

3) Selbstverständlich kann in speziellem Falle auch $\frac{1}{10}$-n-Silberlösung verwendet werden (16,994 g $Ag\,NO_3$ im L, entspr. 1,6 g S).

mitgefällte kohlensaure Silber zu lösen und bringt hierauf das Schwefelsilber nach S. 198 in wägbare Form. Je 1 Mol. so erhaltenen Schwefelsilbers entspricht 1 Mol. Thiosulfat.

2) Man bestimmt in einer abgewogenen Probe der Substanz die Menge des Schwefelmetalls durch Titration mit ammoniakalischer Silberlösung (s. S. 382). Eine andere Probe löst man in einem Meßkolben in Wasser, setzt einen Überschuß von neutralem Zinksulfat zu, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um, läßt absitzen und titriert dann in einem mit der Pipette herausgenommenen Teile der klaren Lösung die Menge des Thiosulfats mittelst Jodlösung.

Lösliche Schwefelmetalle und schwefligsaure Salze. Man versetzt die wäßrige Lösung der Substanz in einem Meßkolben mit einer Lösung von reinem Zinksulfat, wodurch der Schwefel des Schwefelmetalls als unlösliches Schwefelzink abgeschieden wird. Hierauf füllt man den Kolben bis zur Marke mit frisch ausgekochtem und unter Luftabschluß erkaltetem Wasser auf, verschließt denselben, schüttelt um und läßt stehen. Sobald die Flüssigkeit klar geworden ist, hebt man einen Teil derselben mit der Pipette heraus, und bestimmt in ihm die schweflige Säure nach S. 364 mittelst Jodlösung. In einer anderen Portion der Substanz wird sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert und dann der dem Schwefelmetall angehörige Teil desselben aus der Differenz berechnet.

Lösliche Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze. 1) Der Schwefel des Schwefelmetalls wird nach S. 382 [Trennung von Schwefelmetallen und Thiosulfaten (1)] als Schwefelcadmium abgeschieden und im ausgewaschenen Niederschlage bestimmt. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und fällt SO_4 durch Chlorbarium.

2) Man versetzt die wäßrige Lösung mit überschüssigem Silbernitrat, wodurch der Schwefel des Schwefelmetalls in Form von Schwefelsilber niedergeschlagen wird. Enthält die Substanz ein Mehrfach-

schwefelmetall, so ist der Überschuß des Schwefels dem Silberniederschlage beigemengt. Durch Oxydation des letzteren mit rauchender Salpetersäure verwandelt man sämtlichen Schwefel in Schwefelsäure und bestimmt diese in bekannter Weise. Aus dem Filtrate vom Silberniederschlage fällt man zuerst durch überschüssige Salzsäure das gelöste Silber und hierauf durch Chlorbarium das SO_4.

Lösliche Schwefelmetalle, Thiosulfate, schwefligsaure und schwefelsaure Salze. I. Qualitativer Nachweis. Man versetzt die Lösung mit Zinkchlorid (od. Nitrat) zur Prüfung auf Schwefelmetalle. Zum Filtrate gibt man überschüssiges Strontiumnitrat, läßt einige Minuten absitzen und filtriert durch ein Doppelfilter. In Lösung befindet sich noch das Thiosulfat (Prüfung mit Salzsäure auf Schwefelabscheidung!); der Niederschlag, welcher gut auszuwaschen ist, kann Strontiumsulfit und -Sulfat enthalten. Man übergießt ihn auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure: Bleibt hiebei ein Teil ungelöst, so ist auf Schwefelsäure zu schließen; tritt gleichzeitig der Geruch nach Schwefeldioxyd auf und liefert die salzsaure Lösung auf Zusatz von Jodlösung (Oxydationsmittel) eine Fällung von Strontiumsulfat, so waren Sulfite zugegen.[1])

II. Quantitative Bestimmung. Eine abgewogene Probe der Substanz wird in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Cadmium digeriert und in einen Meßkolben abfiltriert. Der ausgewaschene Niederschlag enthält sämtlichen Schwefel des Schwefelmetalls, welcher in früher angegebener Weise bestimmt wird. Nach völligem Auswaschen des Schwefelcadmiums füllt man den (Filtrat und Waschwasser enthaltenden) Meßkolben bis zur Marke auf, schüttelt um, nimmt mit der Pipette 3 gleich große Volumina der Lösung heraus und bestimmt in denselben die Menge

---

1) Autenrieth u. Windaus, Z. **37.** 296. — S. auch Browning u. Howe, Z. anorg. **18.** 377.

der einzelnen Bestandteile nach S. **373** [Trennung der Thiosulfate, schwefligsauren und schwefelsauren Salze (2)]. Selbstverständlich beziehen sich die hiebei erhaltenen Zahlen auf das mit der Pipette herausgenommene Volumen und müssen dann auf die angewandte Substanz umgerechnet werden.

B e i s p i e l e: Ammoniumsulfhydrat ($SH\,NH_4$), farbloses Schwefelammonium ($S(NH_4)_2$), gelbes Schwefelammonium ($S_x(NH_4)_2$), Schwefelbarium ($S\,Ba$), Schwefelleber [Hepar] (Mehrfachschwefelalkali, gemengt mit schwefelsaurem Alkali und Thiosulfat), Rohsodalauge (Natriumcarbonat mit kleinen Mengen von Schwefelnatrium, schwefligsaurem und schwefelsaurem Natrium nebst Thiosulfat), Verbrennungsrückstand des Schießpulvers (schwefelsaures, kohlensaures, salpetersaures Kalium, Thiosulfat, Schwefelkalium, Schwefelcyankalium, Schwefel, Kohle) usw.

b) In Wasser unlösliche Schwefelmetalle.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Schwefelverbindungen von schweren Metallen entwickeln beim Erhitzen auf Kohle vor dem Lötrohre in der O x y d a t i o n s flamme Schwefeldioxyd, erkennbar an seinem stechenden Geruche. — In der R e d u k t i o n s flamme entsteht Hepar (S. **352**);

auf nassem Wege:

Salzsäure. V e r d ü n n t e Salzsäure zersetzt Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefeleisen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Die Schwefelmetalle der vierten und fünften Gruppe werden nur beim Erhitzen und nur von k o n z e n t r i e r t e r Salzsäure angegriffen, aber auch von dieser nur teilweise zersetzt (mit Ausnahme von Schwefelzinn und Schwefelantimon).

Salpetersäure. Erwärmt man ein auf nassem Wege erzeugtes Schwefelmetall mit verdünnter Salpetersäure, so wird das Metall meist in lösliches Nitrat verwandelt, während der Schwefel sich ausscheidet. Ein Teil des letzteren wird dann bei weiterer Einwirkung der Säure zu Schwefelsäure oxydiert, welche eine entsprechende Menge des ursprünglich gebildeten Metallnitrats in Sulfat verwandelt. Konzentrierte Salpetersäure wirkt in gleicher Weise, nur noch energischer, auf die Schwefelverbindungen der schweren Metalle. Rauchende Salpetersäure zersetzt fast alle Schwefelmetalle schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei schwachem und anhaltendem Erwärmen wird sämtlicher Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert. Das gleiche Resultat wird erzielt durch Erwärmen der Schwefelverbindungen mit Königswasser. (Nachweis der $SO_4 H_2$!)

Gewichtsanalytische Bestimmung.[1])

Wägungsformen:

Schwefelsaures Barium ($SO_4 Ba$), Schwefel.

Schwefelsaures Barium ($SO_4 Ba$). Der Schwefel des Schwefelmetalls wird zuerst durch Oxydation in Schwefelsäure verwandelt:

a) auf trockenem Wege,

b) auf nassem Wege.

Dann fällt man mit Chlorbarium, wobei, falls Eisen zugegen ist, die Angaben S. 354 (Anm.) zu beachten sind.

ad a) Oxydation durch salpetersaures Kalium: Man vermengt das Schwefelmetall in einem geräumigen Platintiegel mit 10 T. einer Mischung von wasserfreiem kohlensaurem Natrium und Salpeter,[2]) bedeckt das Ganze noch mit einer Schicht dieser

1) Kritische Studien über die Sulfidschwefelbestimmungsmethoden: Marchlewski, Z. **32.** 1.

2) Nach R. Fresenius, Z. **16.** 339, 2 T. kohlensaures Natrium auf 1 T. Salpeter.

Mischung, erhitzt allmählich zum Schmelzen und erhält die Masse einige Zeit im Flusse. Nach dem Erkalten erwärmt man die Schmelze mit Wasser, gießt die Lösung von den ungelöst bleibenden kohlensauren Salzen bezw. Metalloxyden durch ein Filter ab, kocht den Rückstand nochmals mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Natrium aus, säuert die erhaltene Lösung mit Salzsäure an und verdampft unter wiederholtem Zusatze von Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure. Hierauf verdünnt man mit Wasser und bestimmt die Schwefelsäure mit Chlorbarium nach S. 354.

In dem beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser verbliebenen Rückstande trennt und bestimmt man die Metalle nach früheren Angaben.

Oxydation durch chlorsaures Kalium:

Man erhitzt 1 T. des Schwefelmetalls mit 8 T. einer Mischung von gleichen Teilen chlorsauren Kaliums, kohlensauren Natriums und Kochsalz[1]) in einem großen bedeckten Porzellantiegel langsam bis zum Schmelzen, glüht dann stark bis zur völligen Zersetzung des chlorsauren Kaliums, laugt die erkaltete Masse mit kochendem Wasser aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an, kocht und fällt dann durch Chlorbarium.

Die Erden oder schweren Metalle bleiben auch hier beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser als unlösliche Carbonate oder Oxyde zurück.

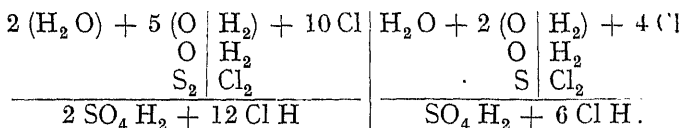
ad b) Oxydation durch Chlor:

Bei diesem Verfahren wird der Schwefel des Schwefelmetalls durch Erhitzen der trockenen Substanz im Chlorgasstrome in Chlorschwefel (S_2Cl_2 und SCl_2)[2]) verwandelt und letzterer dann durch Chlorwasser zersetzt und oxydiert zu Schwefelsäure:

---

1) Deutecom, Z. **19.** 313. — S. auch Boeckmann, Z. **21.** 90, ferner Fahlberg u. Iles, B. **11.** 1187. — Anwendung von Natriumsuperoxyd: Hempel, Z. anorg. **3.** 194. — List, Z. ang. **16.** 415.

2) Beständigkeit der verschiedenen Chlorverbindungen des Schwefels: Michaelis, Ann. **170.** 1.

$$\begin{array}{r|l} 2\,(H_2O) + 5\,(O & H_2) + 10\,Cl \\ O & H_2 \\ S_2 & Cl_2 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,SO_4H_2 + 12\,ClH} \end{array} \qquad \begin{array}{r|l} H_2O + 2\,(O & H_2) + 4\,Cl \\ O & H_2 \\ S & Cl_2 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{SO_4H_2 + 6\,ClH.} \end{array}$$

Man bedient sich hiezu des folgenden Apparates: [1])

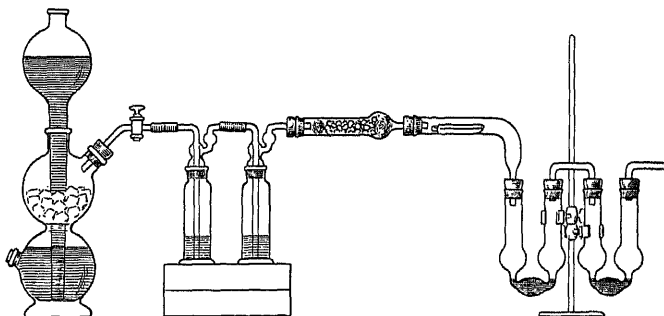



Fig. 42.

Im Kipp-Apparate entwickelt man aus Chlorkalk und Salzsäure Chlorgas [2]), welches in der 1. Waschflasche durch Wasser, in der 2. durch konzentrierte Schwefelsäure und in der angeschlossenen Röhre über Chlorcalcium streicht und so getrocknet in die (schwer schmelzbare) Röhre gelangt, in welcher sich die in einem Schiffchen abgewogene Probe des feinst gepulverten Schwefelmetalls befindet. Der rechtwinklig

1) Zu demselben dürfen nur Korkstopfen verwendet werden; die Kautschukschläuche, welche einzelne Teile des Apparates miteinander verbinden, dürfen nicht vulkanisiert sein.

2) Nach Winkler, B. **20.** 184. — Vergl. auch Graebe, B. **35.** 43. — Entwicklung aus Braunstein: Man mischt in einem geräumigen Kolben 27 T. fein gepulverten Braunstein mit 30 T. Kochsalz, fügt die völlig erkaltete Mischung von 75 T. englischer Schwefelsäure mit 35 T. Wasser hinzu, schüttelt gut um und erwärmt gelinde; der Kolben wäre an Stelle des Kipp-Apparates luftdicht mit den Waschflaschen zu verbinden. — Über die ganze Methode s. besonders Schäfer, Z. **45.** 145. — Oxydation im Bromdampf oder Sauerstoffstrom: Jannasch, J. pr. (2) **40.** 230 u. 237. — **45.** 94.

nach abwärts gebogene Schenkel dieser Röhre ist verbunden mit zwei U-förmigen Kugelröhren (Peligot-Röhren), welche verdünnte Salzsäure enthalten.

Sobald der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt und die Salzsäure der U-Röhren mit Chlor gesättigt ist, erwärmt man das Schiffchen anfangs schwach, später stark. Hiebei wird der Schwefel in Chlorschwefel verwandelt, der in die U-Röhre überdestilliert und hier, wenn die Destillation nicht zu rasch geht, durch das überschüssige Chlorwasser vollständig in Schwefelsäure übergeführt wird unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure. (Erhitzt man anfangs zu stark, so bildet sich bald eine zu große Menge von Chlorschwefel; das in den U-Röhren enthaltene Chlorwasser reicht dann nicht hin, um allen Schwefel zu oxydieren, und es findet eine unerwünschte Schwefelabscheidung statt.) Die Metalle werden bei dieser Zersetzung in Chloride verwandelt, welche sich entweder verflüchtigen (wie die Chloride von Al, Fe, Pb, Hg, Bi, Sn, Sb[1]), As) und dann zum Teil in die U-Röhren übergehen, oder auch in der Erhitzungsröhre zurückbleiben. Jedenfalls sorge man durch vorsichtiges Erhitzen dafür, daß der zwischen dem Schiffchen und dem abwärts gebogenen Schenkel gelegene Teil der Röhre von jedem Sublimate frei bleibe. Sobald nichts mehr abdestilliert, sprengt man diesen Schenkel mittelst Feilstrichs und heißen Glasstabs ab ohne seine Verbindung mit der U-Röhre zu lösen, bedeckt das abgeschnittene Ende mit einem innen angefeuchteten Proberöhrchen, läßt das Ganze eine Stunde[2]) stehen, spült dann die U-Röhren mit Wasser aus und bestimmt in der erhaltenen Lösung, aus der durch

1) Bei Gegenwart von Antimon muß in die U-Röhren auch Weinsäure gegeben werden.

2) Hiebei sollen die im Schenkel befindlichen Metallchloride Wasser anziehen. Würde man direkt zu den trockenen Chloriden Wasser setzen, so würde starke Wärmeentwicklung und damit die Gefahr des Verspritzens eintreten.

schwaches Erwärmen das überschüssige Chlor verjagt worden ist, die Schwefelsäure nach S. 354.

Da bei dieser Oxydationsmethode diejenigen Metalle, deren Chlorverbindungen bei höherer Temperatur flüchtig sind, sich zum Teil im Destillate befinden, zum Teil aber auch in der Erhitzungsröhre zurückbleiben, ist es zweckmäßig, die Metalle in einer besonderen Portion zu bestimmen, welche man dann nach einer der übrigen angegebenen Methoden oxydiert.

Oxydation durch Königswasser:

Das sehr fein gepulverte Schwefelmetall wird in einem Kolben abgewogen, und nachdem dieser mit einem Trichter bedeckt wurde, mit der 50 fachen Menge Königswasser (bereitet aus 1 Vol. rauchender Salzsäure und 3 Vol. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4) übergossen. Tritt hiedurch nicht sofort eine Reaktion ein, so erwärmt man schwach auf dem Wasserbade, bis eine lebhafte Oxydation beginnt, entfernt dann sofort den Kolben vom Wasserbade und erwärmt erst wieder, wenn die Einwirkung des Königswassers auf das Schwefelmetall eine sehr schwache geworden ist, Bei richtiger Manipulation wird die Substanz nach höchstens 10 Minuten vollständig oxydiert sein, ohne daß Schwefel sich ausgeschieden hätte. Die erhaltene Lösung verdampft man zur Entfernung der Salpetersäure mit einem Überschusse von Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne, den Rückstand erwärmt man mit etwas Salzsäure und fällt aus der Lösung das SO_4 nach S. 354 durch Chlorbarium. [1])

Das Filtrat kann nach Entfernung des überschüssigen Bariums (durch Schwefelsäure) zur Bestimmung der Metalle benützt werden.

---

1) Lunge, Handb. d. Sodaindustrie 2. Aufl. 1. 42. — S. hiezu Z. **19.** 419. — J. pr. (2) **40.** 239. — Anwendung der Benzidin-Methode: Raschig, Z. ang. **19.** 331, Friedheim u. Nydegger, Z. ang. **20.** 9.

Oxydation durch rauchende Salpetersäure:[1])

Das sehr fein gepulverte Schwefelmetall wird in einem mit Trichter bedeckten Kolben mit rauchender Salpetersäure übergossen, wodurch in der Regel sofort eine lebhafte Oxydation herbeigeführt wird. Sobald diese aufgehört hat, erwärmt man gelinde[2]) bis zur völligen Zersetzung des Schwefelmetalls, verdünnt dann stark mit Wasser, filtriert von etwa ausgeschiedenem Schwefel ab und behandelt letzteren nach S. 392. Das Filtrat wird mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure erwärmt und die Schwefelsäure aus der Lösung durch Chlorbarium gefällt.

Oxydation durch Brom:

Je nachdem das zu analysierende Schwefelmetall leichter oder schwieriger oxydierbar ist, verwendet man entweder Bromwasser oder bromhaltige Salzsäure (s. S. 363) als Oxydationsmittel. Die Schwefelverbindung wird in einem geräumigen Kolben zuerst mit wenig Wasser und dann mit einem Überschusse des Oxydationsmittels versetzt. Nach Beendigung der Oxydation, welche bei fleißigem Umschütteln in der Regel schon in der Kälte eine vollständige ist, vertreibt man den Überschuß des Broms durch Erwärmen, dampft ein, löst den Rückstand mit Wasser und wenig Salzsäure auf und fällt dann die Schwefelsäure durch Chlorbarium.

Schwefel. Scheidet sich bei der Oxydation der Schwefelmetalle in saurer Flüssigkeit Schwefel aus, der

---

1) Zusatz von Weinsäure bei Analysen von Speise, Fahlerz usw.: Hampe, Ztg. **15.** 443.

2) Bei zu starkem Erhitzen schmilzt der bei dieser Oxydation regelmäßig sich ausscheidende Schwefel und kann dann Teilchen von unzersetztem Schwefelmetall einschließen, welche so der Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen werden.

nur schwer vollständig oxydiert werden kann, so sammelt man ihn auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° (nicht zu lange!) und wägt.

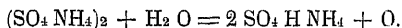
Enthielt das Schwefelmetall Blei oder Barium, so sind dem ausgeschiedenen Schwefel die Sulfate dieser Metalle beigemengt. Man verbrennt dann den gewogenen Schwefel und bestimmt im Rückstande die Schwefelsäure.

Beispiele: Zinkblende ($Zn S$), Schwefelkies ($Fe S_2$), Arsenkies ($Fe S_2 . Fe As_2$), Glanzkobalt ($Co S_2 \cdot Co As_2$), Millerit [Haarkies] ($Ni S$), Nickelglanz ($Ni S_2 \cdot Ni As_2$), dunkles Rotgiltigerz ($Sb S_3 Ag_3$), lichtes Rotgiltigerz ($As S_3 Ag_3$), Zinnober ($Hg S$), Bleiglanz ($Pb S$), Kupferkies ($Fe S_2 Cu$), Buntkupfererz ($Fe S_3 Cu_3$), Grauspießglanzerz ($Sb_2 S_3$), Realgar ($As_2 S_2$), Auripigment ($As_2 S_3$), Bournonit (Schwefel, Antimon, Kupfer, Blei), Fahlerz usw.

Anhang.

Überschwefelsäure ($S_2 O_8 H_2$).[1]

Überschwefelsäure [wahrscheinlich $(SO_4 H)_2$] bildet sich in reichlicher Menge, wenn man Schwefelsäure von mittlerer Konzentration (sp. G. 1,35—1,5) bei hoher Stromdichte an der Anode und unter Anwendung einer Kathode von großer Oberfläche elektrolysiert. Ersetzt man dabei die Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat, so entsteht das gut krystallisierende überschwefelsaure Ammon. Dieses kann in saurer, neutraler und alkalischer Lösung als Oxydationsmittel benützt werden und gibt hiebei immer 1 At. O ab unter Bildung von saurem schwefelsaurem Ammon:[2])

$$(SO_4 NH_4)_2 + H_2 O = 2 SO_4 H NH_4 + O.$$

Das Kaliumsalz der Überschwefelsäure ist in Wasser schwer löslich.

Beim Kochen von Lösungen der Überschwefelsäure und ihrer Salze entwickelt sich Sauerstoff (Ozon).

---

1) H. Marshall, J. soc. **59.** 771. — Loewenherz, Ztg. **16.** 838. — Berthelot, C. r. **114.** 875. — Elbs, J. pr. (2) **48.** 185. — Z. El. **1.** 417. 468. — **2.** 162. 245. — Ulzer, Ztg. **20.** R. 36. — v. Baeyer u. Villiger, B. **34.** 853. — Armstrong u. Lowry, News **85.** 193.

2) Wertbestimmung: Grützner, Arch. Pharm. **237.** 705.

Chlorbarium und Bleiacetat erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag (Unterschied von Schwefelsäure); beim Kochen fallen natürlich die gewöhnlichen Sulfate aus.

Mangan-, Nickel- und Kobalt-Salze liefern bei Gegenwart von überschüssigem Alkali dunkle Niederschläge der betr. höheren Oxydationsstufen.

Bestimmen kann man die Überschwefelsäure durch Titration mit überschüssigem Ammoniumferrosulfat und Restanalyse mittelst Kaliumpermanganat. (Vgl. Ztg. **20.** 36. **23.** 699. Le Blanc und [illegible] **5.** 355). S. auch Marie u. Bunel, Bull. [3]. **29.** 930. — Kempf, B. **38.** 3965.

Hydroschweflige Säure ($S_2O_4H_2$).[1])

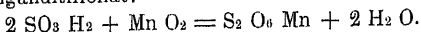
Dieselbe entsteht als Zinksalz neben schwefligsaurem Zink bei der Einwirkung von metallischem Zink auf wäßrige schweflige Säure in der Kälte: $Zn + 2\,SO_2 = ZnS_2O_4$. Beim Stehenlassen ihrer wäßrigen Lösungen an der Luft zersetzt sie sich rasch in Schwefel, schweflige Säure und Wasser.

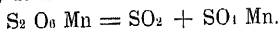
Die Lösung des Natriumhydrosulfits ist ein kräftiges Reduktionsmittel; sie bleicht Indigolösung unter Bildung von Indigweiß, sie scheidet aus Kupfervitriollösung metallisches Kupfer, aus Quecksilber- und Silber-Salzen die betreffenden Metalle ab.

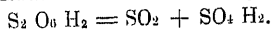
Behufs quantitativer Bestimmung oxydiert man das Hydrosulfit durch Eingießen seiner Lösung in überschüssiges Bromwasser zu Schwefelsäure und fällt letztere durch Chlorbarium. — Betr. Maßanalyse s. Z. ang. **18.** 168.

Dithionsäure ($S_2O_6H_2$).

Leitet man Schwefligsäureanhydrid unter gleichzeitiger starker Abkühlung in Wasser, in welchem Mangansuperoxyd verteilt ist, so entsteht Mangandithionat:

$$2\,SO_3H_2 + MnO_2 = S_2O_6Mn + 2\,H_2O.$$

Alle Salze der Dithionsäure sind in Wasser löslich; glüht man die trockenen Salze, so zerfallen sie in Schwefeldioxyd und in schwefelsaures Salz, z. B.:

$$S_2O_6Mn = SO_2 + SO_4Mn.$$

Die freie Dithionsäure wird beim Kochen zersetzt in Schwefeldioxyd und Schwefelsäure ohne Abscheidung von Schwefel:

$$S_2O_6H_2 = SO_2 + SO_4H_2.$$

Soll die Dithionsäure quantitativ bestimmt werden, so oxydiert man sie mittelst rauchender Salpetersäure zu Schwefelsäure und bestimmt letztere mittelst Chlorbarium.

---

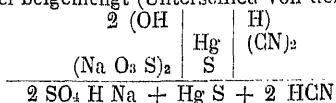
1) Betr. Formel s. Bernthsen, B. **38.** 1048.

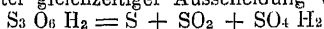
Trithionsäure ($S_3O_6H_2$).

Trithionsaures Kalium wird gebildet, wenn man eine Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium bei 50—60° mit Schwefel digeriert.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus [illegible] Trithionsäure oder ihrer Salze sofort schwarzes [illegible] schwefelsaures Kupfer erst beim Erhitzen schwa[illegible] In ähnlicher Weise wird die Säure beim Erhitzen ihrer Lösung mit salpetersaurem Silber zersetzt: auch hier fällt schwarzes Schwefelsilber aus. Kocht man die Lösung eines trithionsauren Salzes mit Quecksilbercyanid, so entstehen Schwefelquecksilber, Schwefelsäure und Blausäure; das ausfallende Schwefelquecksilber enthält aber keinen Schwefel beigemengt (Unterschied von der Tetrathionsäure):

2 (OH		H)
	Hg	(CN)$_2$
(Na O$_3$ S)$_2$	S	

$$2\,SO_4HNa + HgS + 2\,HCN$$

Die Lösungen der freien Trithionsäure zersetzen sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen in Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel:

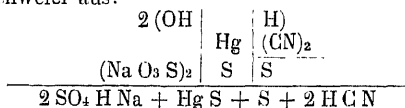
$$S_3O_6H_2 = S + SO_2 + SO_4H_2$$

Quantitative Bestimmung wie bei Dithionsäure.

Tetrathionsäure ($S_4O_6H_2$).

Die Alkalisalze der Tetrathionsäure entstehen bei der Einwirknng von Jod auf die entsprechenden Thiosulfate (s. S. 113).

Die tetrathionsauren Salze sind alle löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Durch schwefelsaures Kupfer werden sie erst bei längerem Kochen zersetzt unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelkupfer. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in den Lösungen der Salze wie der freien Säure einen gelben Niederschlag, der beim Kochen langsam schwarz wird (Bildung von Schwefel-Quecksilber. Beim Kochen der tetrathionsauren Salze mit einer Lösung von Quecksilbercyanid fällt ein Gemenge von Quecksilbersulfid und Schwefel aus:

2 (OH		H)
	Hg	(CN)$_2$
(Na O$_3$ S)$_2$	S	S

$$2\,SO_4HNa + HgS + S + 2\,HCN$$

Salpetersaures Silber erzeugt einen gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag.

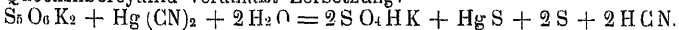
Die Lösung der freien Tetrathionsäure zersetzt sich weniger leicht als die der Trithionsäure; beim Kochen ihrer konzentrierten Lösung zerfällt die jedoch vollständig in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure: $S_4O_6H_2 = 2\,S + SO_2 + SO_4H_2$.

Quantitative Bestimmung wie bei der Dithionsäure.

Pentathionsäure.[1])

Dieselbe entsteht (neben freiem Schwefel, Schwefelsäure, Tri- und Tetra-Thionsäure) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine abgekühlte und vor Zutritt des Lichtes geschützte Lösung von schwefliger Säure.

Das Kaliumsalz der Säure krystallisiert leicht; die wäßrige Lösung dieses Salzes gibt (zum Unterschiede von tri- und tetrathionsaurem Kali) mit ammoniakalischem Silbernitrat sogleich eine intensiv braune Färbung und nach und nach einen schwarzen Niederschlag. Kaliumhydroxyd erzeugt mit Pentathionaten sofort starke Trübung von ausgeschiedenem Schwefel. Salpetersaures Quecksilberoxydul reagiert ebenso wie bei der Tetrathionsäure; Kochen mit Quecksilbercyanid veranlaßt Zersetzung:

$$S_5O_6K_2 + Hg(CN)_2 + 2H_2O = 2SO_4HK + HgS + 2S + 2HCN.$$

Wäßrige Lösungen von reinem pentathionsaurem Kalium zersetzen sich leicht beim Stehen, während solche, die mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischt wurden, auffallend beständig sind.

Quantitative Bestimmung wie bei Dithionsäure.

Selen. Se.

(At. G. 79,2.)

Das Selen kommt in der Natur meist in Begleitung von Schwefel vor und wurde infolgedessen zuerst in dem Bodensatze einer Schwefelsäure-Bleikammer entdeckt. Es wird auch am besten aus solchem Bodensatze gewonnen. Selen tritt ähnlich wie Schwefel in mehreren Modifikationen auf, von welchen einige in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Von den Verbindungen des Selens ist SeH_2 wegen seiner Ähnlichkeit mit SH_2 (auch im Verhalten zu Metallen) von Interesse; wir kennen 2 Oxydationsstufen, einerseits SeO_2, Selenigsäureanhydrid und dessen Hydrat SeO_3H_2, andererseits SeO_4H_2, Selensäure.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Beim Erhitzen auf Kohle vor dem Lötrohre ent-

1) Literatur, Nachweis der Existenzfähigkeit der Pentathionsäure, sowie Reaktionen der Polythionsäuren überhaupt: Debus, Ann. **244**. 76.

wickeln die Selenverbindungen den charakteristischen Geruch eines faulen Rettichs;

auf nassem Wege:

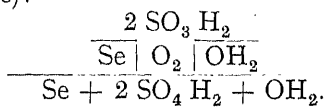
a) Selenige Säure.

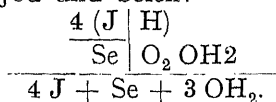
Schwefelwasserstoff: zitronengelber Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung (Gemenge von Selen und Schwefel), löslich in Schwefelammonium.

Chlorbarium: in neutralisierter Lösung weißer Niederschlag, $Se\,O_3\,Ba$, löslich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure.

Schwefelsaures Kupfer: unter gleicher Bedingung grünblauer, krystallinischer Niederschlag.

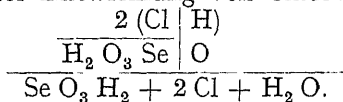
Schweflige Säure (überhaupt Reduktionsmittel): Fällung von rotem Selen (vollständig nur bei Gegenwart von Salzsäure):

$$\frac{\begin{array}{c} 2\,SO_3\,H_2 \\ \hline Se \mid O_2 \mid OH_2 \end{array}}{Se + 2\,SO_4\,H_2 + OH_2.}$$

Jodwasserstoff (Jodkalium und Salzsäure): Ausscheidung von Jod und Selen:

$$\frac{\begin{array}{c} 4\,(J \mid H) \\ \hline Se \mid O_2\,OH2 \end{array}}{4\,J + Se + 3\,OH_2.}$$

b) Selensäure.

Schwefelwasserstoff reduziert in der Hitze zu seleniger Säure, worauf dann Fällung wie bei a) erfolgt.

Konzentrierte Salzsäure reduziert beim Erhitzen ebenfalls, unter Entwicklung von Chlor:

$$\frac{\begin{array}{c} 2\,(Cl \mid H) \\ \hline H_2\,O_3\,Se \mid O \end{array}}{Se\,O_3\,H_2 + 2\,Cl + H_2\,O.}$$

Chlorbarium: Weiße Fällung von $Se\,O_4\,Ba$, sehr schwer löslich in Wasser und kalter, verdünnter Säure (Unterschied von seleniger Säure).

Schwefelsaures Kupfer: kein Niederschlag.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform :

Selen, erhalten durch Fällung der salzsauren Lösung mittelst schwefliger Säure in der Hitze, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und rasches Trocknen bei 100°. Selenige Säure ist nach Rathke (J. pr. **108.** 249) bei Abwesenheit von Metallen mit Salzsäure und Wasserdämpfen merklich flüchtig; längeres Eindampfen der betreffenden Lösungen ist also zu vermeiden. — Peirce (Z. anorg. **12.** 409) empfiehlt als Reduktionsmittel Jodwasserstoff (Jodkalium und Salzsäure), Lenher (Ztg. **22.** R. 226) salzsaures Hydroxylamin, J. Meyer (Z. anorg. **31.** 400) Hydrazinsulfat, Gutbier und Rohn (Z. anorg. **34.** 448) unterphosphorige Säure in alkalischer Lösung. Vergleichende Versuche: Gutbier, Metzner, Lohmann (Z. anorg. **39.** 291).

Massanalytische Bestimmung.

Die Bestimmung kann auf jodometrischem Wege erfolgen: Petterson, Z. **12.** 287. — Muthmann und Schäfer, B. **26.** 1015. — Gooch (und Mitarbeiter), Z. anorg. **10.** 248. 253. — **11.** 249. — **12.** 118. — Norton jun. ibid. **20.** 221. — S. auch Friedrich, Z. ang. **1902.** 852. — Gasometrische Best. mittelst Hydrazinsalz): Pellini und Spelta, Gazz. **33.** II. 89.

Silicium. Si.

(At. G. 28,4.)

Das Silicium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff als Dioxyd (Kieselsäureanhydrid) und in Form von kieselsauren Salzen vor.

Das durch Erhitzen von Kieselfluornatrium ($Si F_6 Na_2$) mit metallischem Natrium und Zink dargestellte Silicium bildet undurchsichtige, metallglänzende Krystalle vom spez. Gewichte 2,49. In derben Stücken gewinnt man das Element durch Reduktion von $Si O_2$

mittelst Calciumcarbid im elektr. Ofen. In amorphem Zustande (als braunes Pulver) erhält man es durch Erhitzen von Kieselfluorkalium mit Kalium oder dadurch, daß man Fluorsiliciumgas über metallisches Natrium leitet.

Von den Verbindungen des Siliciums sind für die chemische Analyse von besonderer Wichtigkeit

1) die Kieselsäure und ihre Salze (die Silikate),
2) die Kieselfluorwasserstoffsäure.

Kieselsäure ($Si\,O_3\,H_2$ und $Si\,O_4\,H_4$).

Das Anhydrid ($Si\,O_2$) der Kieselsäure findet sich in der Natur entweder im krystallisierten (bezw. krystallinischen) oder auch im amorphen Zustande. Die krystallisierten Varietäten (Bergkrystall, Amethyst, Rheinkiesel, Quarz) sind wasserfrei; die amorphen Varietäten (Opal, Hyalith usw.) sind wasserhaltig. Als Gemenge von krystallisierter und amorpher Kieselsäure erscheinen die Mineralien: Chalcedon, Achat, Hornstein, Feuerstein, Kieselsinter usw.

Sämtliche Varietäten des *natürlichen* Kieselsäureanhydrids sind in Säuren unlöslich; nur die Fluorwasserstoffsäure vermag sie anzugreifen unter Bildung von gasförmigem Fluorsilicium ($Si\,F_4$). Dagegen lösen selbst schwache Alkalilauge und Sodalösung das natürliche Siliciumdioxyd, *wenn es staubfein verteilt ist*, bei anhaltendem Erhitzen auf.[1]) Durch Schmelzen mit Alkali-Hydroxyden oder -Carbonaten wird jede Art von Kieselsäure leicht in lösliches, kieselsaures Alkali verwandelt.

Die Salze der Kieselsäure (Silikate) sind teils durch Säuren zersetzbar, teils werden sie von Säuren nicht (oder doch nur wenig) angegriffen.

---

1) Lunge u. Millberg, Z. ang. **1897.** 393. 425.

a) Durch Säuren zersetzbare Silikate:

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Erhitzt man einen Splitter eines Silikates vor dem Lötrohr in der Phosphorsalzperle, so werden die Metalloxyde von letzterer aufgelöst (s. S. **104**), während die Kieselsäure als weißer Körper (K i e s e l s k e l e t t) in der Regel ungelöst bleibt;[1])

auf nassem Wege (man verwende verd. Wasserglaslösung):

Kieselsaures Kalium und Natrium (Kali- und Natron-Wasserglas) sind in Wasser löslich; die übrigen kieselsauren Salze sind unlöslich oder doch schwer löslich.

Salzsäure scheidet aus konzentrierten Lösungen der kieselsauren Alkalien gallertartiges Kieselsäure h y d r a t ($Si\,O_3\,H_2$ od. $Si\,O_4\,H_4$) ab, welches in Wasser und verdünnten Säuren ziemlich l ö s l i c h ist. In v e r d ü n n t e n Lösungen entsteht deshalb auf Zusatz von Salzsäure k e i n Niederschlag.[2]) Erhitzt man natürliche Silikate, welche von Säuren angegriffen werden, in feingepulvertem Zustande mit konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich die Kieselsäure entweder in Flocken oder als Gallerte aus.

Verdampft man die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen Kieselsäurehydrat auf dem Wasserbade zur Trockne, so entsteht ein wasserärmeres Hydrat,[3]) welches in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich ist; von Alkalilaugen und Sodalösung wird es jedoch

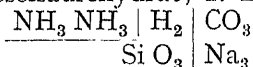
1) Manche Silikate (z. B. Zeolithe) werden jedoch ziemlich leicht von der Perle vollständig aufgelöst, während andererseits einzelne kieselfreie Mineralien (z. B. Apatit) sich scheinbar wie Silikate verhalten. Demnach ist obige Reaktion nicht e n t s c h e i d e n d für den Nachweis von Kieselsäure. S. Haushofer, Sitzb. d. bayer. Akad. **19.** 8 und Hirschwald, J. pr. (2) **41.** 360.

2) Solche Mischungen gelatinieren jedoch manchmal nach kurzem Stehen.

3) S. Gottlieb, J. pr. (2) **6.** 185. — Fuchs, Ann. **82.** 120.

wesentlich leichter aufgenommen als der Quarz. Beim anhaltenden Glühen des Hydrats auf dem Gebläse hinterbleibt wasserfreies Siliciumdioxyd ($Si\,O_2$).

Kohlensaures Ammoniak oder **Chlorammonium** fällt aus den Lösungen der kieselsauren Alkalien weißes, gallertartiges Kieselsäurehydrat; z. B.:

$$\begin{array}{r|l} \underline{NH_3\,NH_3 \mid H_2} & CO_3 \\ Si\,O_3 & Na_3 \end{array}$$

Die Fällung ist jedoch keine vollständige.

Schwefelammonium scheidet nur aus den konzentrierten wässerigen Lösungen der Alkalisilikate Kieselsäurehydrat ab. Versetzt man dagegen eine saure Flüssigkeit, welche neben Erden oder schweren Metallen Kieselsäurehydrat gelöst enthält, mit überschüssigem Schwefelammonium, so kann mit den Metallen auch die Kieselsäure ausfallen. Deshalb soll auch bei der qualitativen Analyse von Silikaten die salzsaure Lösung immer zuerst zur Trockne verdampft werden, damit sämtliche Kieselsäure in unlöslicher Form abgeschieden wird, ehe man zum Nachweis der einzelnen Metalle schreitet.

Salze der alkalischen Erden, eigentlichen Erden und schweren Metalle erzeugen in Wasserglaslösung gallertartige Niederschläge der betreffenden kieselsauren Salze.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Kieselsäureanhydrid ($Si\,O_2$). Das möglichst feingepulverte Silikat wird in einer Porzellan- oder Platinschale mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und mit konz. Salzsäure versetzt. Die Mischung erwärmt man auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zur völligen Zersetzung des Silikats, welche man nötigenfalls durch wiederholten Zusatz von Salzsäure und wiederholtes Erwärmen herbeiführt. Hierauf verdampft man die Mischung und erhitzt den

Rückstand, bis er völlig pulverförmig geworden ist (was nur bei fleißigem Zerteilen der entstandenen Klümpchen von Kieselsäurehydrat erreicht werden kann), fügt dann konzentrierte Salzsäure hinzu, rührt um und läßt bei mäßiger Wärme einige Zeit stehen, damit die bei dem Eindampfen gebildeten basischen Metallsalze [1]) sich wieder lösen können. Schließlich verdünnt man mit Wasser, wobei die Kieselsäure als rein weiße oder durchscheinende Masse zurückbleiben muß, filtriert und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus. Die getrocknete Kieselsäure [2]) wird im Porzellantiegel zuerst über dem einfachen Brenner, schließlich über dem Gebläse geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

Von der Reinheit des Glüh-Rückstandes kann man sich überzeugen 1) dadurch, daß man denselben mit einer mäßig konzentrierten Lösung von kohlensaurem Natrium einige Zeit in einer Platinschale auf dem Wasserbade erhitzt: er muß sich hiebei völlig auflösen, oder 2) dadurch, daß man denselben in einer Platinschale mit reiner Fluorwasserstoffsäure und wenig reiner konzentrierter Schwefelsäure erhitzt; beim völligen Verdampfen der Säuren darf kein Rückstand bleiben, wenn die Kieselsäure rein war.

Die Metalle sind in der von der Kieselsäure abfiltrierten Flüssigkeit als Chloride enthalten und werden in bekannter Weise bestimmt. Enthält das betreffende Silikat Eisenoxydul, so zersetzt man eine besondere Probe durch Salzsäure im Kohlensäurestrome und bestimmt die Menge des Eisenoxyduls durch Titration mit Permanganat.

1) Namentlich bei Gegenwart von Eisen oder Aluminium.

2) Will man beigemengten Quarz bestimmen, so wird die bei 110° getrocknete Kieselsäure 15 Min. mit 5proz. Sodalösung im Wasserbade erwärmt; der Quarz bleibt hiebei nahezu vollständig zurück, die aus dem Silikat abgeschiedene Kieselsäure geht in Lösung und kann aus dieser leicht wieder abgeschieden werden (Lunge und Millberg, Z. ang. **1897.** 428.)

Beispiele: Wasserglas (kieselsaures Kalium oder Natrium von wechselnder Zusammensetzung), Natrolith (Al, Na),[1] Analcim (Al, Na), Skolezit (Al, Ca), Desmin und Stilbit (Al, Ca), Apophyllit (Ca, K), Wollastonit (Ca), Hauyn (Al, Na, Ca, SO_3), Nephelin (Al, Na [K]), Leucit (Al, K, [Na]) usw.

Nach vorhergehendem Schmelzen sind durch Salzsäure zersetzbar: Epidot (Al, Fe,· Ca), Vesuvian (Al, Fe, Ca), Pyrop (Al, Fe, Mg, Cr), Almandin (Al, Fe), Grossular (Mg, Ca, Al), Allochroit (Ca, Fe).

b) Durch Säuren nicht zersetzbare Silikate:

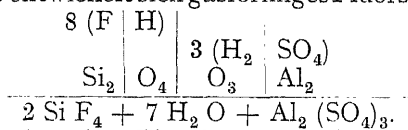
Reaktionen

auf trockenem Wege:

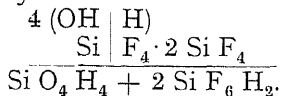
In der Phosphorsalzperle vor dem Lötrohr Kieselskelett wie S. 309.

auf nassem Wege:

Fluorwasserstoffsäure. Vermischt man irgend ein Silikat im Platintiegel mit wenig Flußspath (oderFluorammonium) und konz. Schwefelsäure und erhitzt schwach, so entwickelt sich gasförmiges Fluorsilicium z. B.

$$\begin{array}{r|l|c|l} 8\,(F & H) & & \\ & & 3\,(H_2 & SO_4) \\ Si_2 & O_4 & O_3 & Al_2 \\ \hline \end{array}$$
$$2\,Si\,F_4 + 7\,H_2\,O + Al_2\,(SO_4)_3.$$

Hält man über den Tiegel ein mit Wasser benetztes Platinblech (Deckel des Platintiegels), so werden die benetzten Stellen milchig trüb infolge der Ausscheidung von Kieselsäurehydrat:

$$\begin{array}{r|l} 4\,(OH & H) \\ Si & F_4 \cdot 2\,Si\,F_4 \\ \hline \end{array}$$
$$Si\,O_4\,H_4 + 2\,Si\,F_6\,H_2.$$

---

1) Durch die in Klammern beigesetzten Symbole sind nur die wesentlichen Bestandteile bezeichnet, welche sich in den betreffenden Mineralien außer der Kieselsäure vorfinden. Bezüglich der quantitativen Zusammensetzung der Silikate s. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Kieselsäureanhydrid ($Si O_2$). Um dieses zu erhalten, muß man zuerst das Silikat aufschließen, d. h. in eine durch Säuren zersetzbare Verbindung verwandeln. Dies geschieht in der Regel[1]) durch Glühen des Silikats mit Metall-Carbonaten oder -Oxyden, wobei die Kieselsäure zum Teil direkt an Alkali gebunden — also wasserlöslich — wird; in der Hauptsache entsteht jedoch ein metallreicheres Silikat, welches zwar noch wasserunlöslich ist wie das ursprüngliche, von Säuren aber leicht zersetzt wird.

Aufschließung durch kohlensaures Natronkali:[2])

Das äußerst fein gepulverte Silikat wird im Platintiegel mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natronkali vermischt, dieses Gemenge mit einer Schicht von kohlensaurem Natronkali bedeckt und zunächst über dem Bunsen-Brenner schwach, später stark und schließlich auf dem Gebläse geglüht, bis die Masse ruhig fließt und keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nun läßt man den Tiegel vollständig erkalten, erhitzt dann wieder, bis der Rand der Masse im Tiegel zu schmelzen beginnt, läßt abermals erkalten, fügt so viel Wasser hinzu, daß die Schmelze gut bedeckt ist und erwärmt schwach. Bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschrift[3]) löst sich der Inhalt des Tiegels von diesem leicht los und kann in ein Becherglas gebracht werden, in welchem man ihn so lange mit Wasser erwärmt, bis er völlig zergangen ist. Man säuert nun vorsichtig mit Salzsäure an und verfährt genau nach S. 400.

1) [illegible] durch Elektrolyse: Mayençon, Berg- und Hüttenm [illegible] **55.** [illegible]

2) Anwendung von Bicarbonat, Z. **23.** 499. — Zusatz von Kochsalz, Z. **25.** 378.

3) Stoeckmann, Z. **15.** 283. — S. auch Stoermer, Ztg. **25.** 809.

Im Filtrate von der abgeschiedenen Kieselsäure können die Erden und die schweren Metalle bestimmt werden; sollen in dem Silikate auch die Alkalien bestimmt werden, so ist diese Aufschließungsmethode selbstverständlich nicht anwendbar. In diesem Falle benützt man eine der folgenden Methoden.

Aufschließung durch Barithydrat:

Man vermischt das möglichst fein gepulverte Mineral in einem Silbertiegel[1]) mit der vier- bis fünffachen Menge von wasserfreiem Barithydrat und bedeckt das Gemenge mit einer dünnen Schicht von kohlensaurem Barium. Nach beendigter Aufschließung, wobei entweder völlige Schmelzung oder auch bloß Sinterung eintreten kann, übergießt man den erkalteten Tiegel in einem Becherglase mit Wasser, läßt den Inhalt des Tiegels völlig aufweichen, säuert dann mit Salzsäure an und verfährt nach S. 400.

Trennungen.

Trennung der Kieselsäure von den Metallen.

Die oben angeführten Methoden zur Bestimmung der Kieselsäure sind zugleich auch Methoden zur Trennung derselben von den Metallen: Man bestimmt hiebei die Kieselsäure und die Metalle in einer Portion. In vielen Fällen, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, ist es jedoch zweckmäßiger, das Silikat in zwei gesonderten Portionen zu analysieren, von welchen die eine zur Ermittelung des Kieselsäuregehaltes nach

1) Platintiegel werden von Ätzbarit angegriffen. — Nimmt man statt des Barithydrats kohlensaures Barium, so kann die Aufschließung auch im Platintiegel vorgenommen werden; sie findet jedoch erst bei so hoher Temperatur statt, daß eine teilweise Verflüchtigung der kohlensauren Alkalien zu befürchten ist. — Anwendung von Calciumcarbonat und Salmiak: Smith, Ann. **159.** 82 (Tiegel hiezu: Koenigsberger, Ztg. **24.** 690), Wismutoxyd: Hempel, Z. **20.** 496, Bleicarbonat: Jannasch, Z. anorg. **8.** 364, Borsäure: B. **32.** 1670, Borax: Hampe, Ztg. **15.** 1519.

obigen Angaben dient; aus der zweiten verjagt man die Kieselsäure vollständig mittelst Fluorwasserstoff und kann dann im Rückstande sämtliche Metalle, insbesondere auch die Alkalien bestimmen.

Zersetzung des Silikates durch wässerige Fluorwasserstoffsäure[1]):

Das Silikat wird in einer geräumigen Platinschale mit ziemlich konzentrierter wässeriger Fluorwasserstoffsäure mittelst eines Platindrahtes gemengt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann fügt man tropfenweise reine konz. Schwefelsäure[2]) hinzu, erhitzt bis keine Dämpfe von Fluorsilicium und Fluorwasserstoff mehr entweichen, verjagt schließlich durch stärkeres Erhitzen den größten Teil der überschüssigen Schwefelsäure und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser. Im Rückstande befinden sich die Metalle als Sulfate.

Eisenoxydul kann in Silikaten, welche durch verdünnte Säuren nicht zersetzbar sind, in folgender Weise bestimmt werden: Man bringt die abgewogene Probe des Minerals in eine unten geschlossene Röhre aus säurebeständigem Glase, befeuchtet sie mit wenig Wasser und gibt eine Mischung von 3 Tl. konzentrierter reiner Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser hinzu, so daß die Röhre etwa zu $^1/_3$ gefüllt ist. Dann verdrängt man die Luft in der Röhre durch Kohlendioxyd, schmilzt die Röhre zu und erhitzt dieselbe 2 Stunden auf 200--210°.[3]) Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre vorsichtig, verdünnt den Inhalt derselben mit Wasser und titriert das Eisenoxydul durch Permanganat nach S. 149. [Betreffs der nötigen Vorrichtungen s. unter „Elementaranalyse": Schwefelbestimmung.]

1) Die Flußsäure wird in Guttapercha-Flaschen aufbewahrt. Die käufliche Säure kann organische Substanzen, Schwefelsäure und arsenige Säure enthalten; man kann sie durch Destillation aus einer Platinretorte (unter Zusatz von etwas Permanganat) reinigen.

2) Anwendung von Salzsäure: Hinden, Z. **45.** 338. -- S. ferner Hinrichsen, B. **40.** 1497. Z. anorg. **58.** 83. — Betr K-Best.: Autenrieth, C. Bl. f. Mineral. **1908.** 513.

3) Mitscherlich. J. pr. **81.** 115, 116. — **83.** 489. — Anwendung von Salzsäure und Platinrohr, Jannasch, B. **24.** 273. — S. auch Leeds, Z. **16.** 323. -- Doelter, Z. **18.** 50.

Trennung der Kieselsäure von anderen Säuren.

Kieselsäure und Schwefelsäure. Die Kieselsäure wird nach S. 400 abgeschieden; im Filtrate fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbarium.

Kieselsäure und Phosphorsäure. Die Kieselsäure wird nach S. 400 abgeschieden; da dieselbe jedoch eine kleine Menge von Phosphorsäure zurückhält, welche durch einfaches Waschen mit Wasser nicht entfernt werden kann, digeriert man sie vor dem Trocknen einige Zeit mit wäßrigem Ammoniak, wodurch die Phosphorsäure und mit dieser kleine Mengen von Kieselsäure gelöst werden. Um letztere abzuscheiden, dampft man die ammoniakalische Lösung wieder mit Salzsäure ein. Den Rückstand zieht man mit Salpetersäure aus und bestimmt dann die Phosphorsäure in den vereinigten Filtraten. Die beiden aus Kieselsäure bestehenden unlöslichen Rückstände werden ebenfalls vereinigt, getrocknet, geglüht und gewogen.

B e i s p i e l e: Orthoklas [Kalifeldspath] (Al, K), [1]) Albit [Natronfeldspath] (Al, Na), Oligoklas (Al, Na, Ca), Turmalin (Al, Mg, K, Li, Fe, Mn, F, B), Asbest (Ca, Mg, Fe), Augit (Mg, Ca, Fe, Al), Topas (Al, F), Talk und Speckstein (Mg), Lithionglimmer (Al, K, Li, Fe), Kaliglimmer [Muscovit] (Al, K), Magnesiaglimmer [Biotit] (Al, Fe, Mg, K), Kaolin [Thon] (Al) usw.

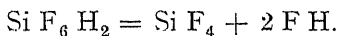
Kieselfluorwasserstoffsäure ($Si F_6 H_2$).

Die Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht neben Kieselsäurehydrat beim Einleiten von Fluorsiliciumgas in Wasser (s. S. 402). Die von der ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrierte Flüssigkeit ist stark sauer; [2]) sie kann durch Eindampfen in Platingefäßen bis zu einem gewissen Grade konzentriert werden, zersetzt sich aber

1) Vergl. die Anm. S. 402.

2) Darstellung, Reinigung etc. der Kieselflußsäure: Stolba, Z. 14. 337.

dann in Fluorsilicium und Fluorwasserstoff, welche sich verflüchtigen:

$$Si F_6 H_2 = Si F_4 + 2 F H.$$

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine zweibasische Säure; die Mehrzahl ihrer Salze ist in Wasser löslich.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Beim Glühen der Kieselfluormetalle im Platintiegel entweicht gasförmiges Fluorsilicium, welches an seinem Verhalten zu Wasser (s. S. 402) erkannt werden kann; im Rückstande bleibt Fluormetall, z. B.: $Si F_6 K_2 = Si F_4 + 2 F K$;

auf nassem Wege:

Konzentrierte Schwefelsäure. Kieselfluormetalle entwickeln beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Platintiegel Fluorwasserstoff: Ein auf den Tiegel gelegtes Uhrglas wird geätzt. (S. später bei Fluor.)

Salpetersaures Kalium: in konzentrierter Lösung irisierender Niederschlag von Kieselfluorkalium ($Si F_6 K_2$), schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorbarium: krystallinischer Niederschlag von Kieselfluorbarium ($Si F_6 Ba$), schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Ammoniak fällt Kieselsäurehydrat (s. S. 60).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Kieselfluorkalium ($Si F_6 K_2$). Man versetzt die Lösung mit Chlorkalium in geringem Überschusse, vermischt die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol, läßt 12 bis 24 Stunden stehen, bringt dann den Niederschlag auf ein bei 100^0 getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit verdünntem Alkohol aus, trocknet bei 100^0 und wägt.

Massanalytische Bestimmung.

Man scheidet die Kieselfluorwasserstoffsäure wie bei der gewichtsanalytischen Bestimmung als Kieselfluorkalium ab und bestimmt die Menge des letzteren nach S. 95 auf alkalimetrischem Wege.

Werden bei der Titration a ccm Normalalkali verbraucht, so ergibt sich die Menge x der gesuchten Kieselflußsäure (Mol. G. = 144,7) aus der Proportion:

$$1000 : \frac{144,7}{4} = a : x.$$

Trennung der Kieselfluorwasserstoffsäure von den Metallen.

Man erhitzt das Kieselfluormetall mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade, bis das gebildete Fluorsilicium- und Fluorwasserstoffgas völlig entfernt ist, verjagt dann durch stärkeres Erhitzen die überschüssige Schwefelsäure und bestimmt im Rückstande die Metalle.

Bor. B.

(At. G. 11.)

Das Bor findet sich in der Natur nur in Form von Borsäure und borsauren Salzen. Die Borsäure kommt in Italien als Mineral (Sassolin) vor; die Hauptmenge derselben wird jedoch gewonnen aus den Fumarolen, den Borsäure führenden Dampfströmen, welche an einigen Orten von Toskana dem Erdboden entströmen. Von den in der Natur vorkommenden borsauren Salzen ist der Tinkal (Borax, borsaures Natrium) das wichtigste.

Mit Sauerstoff bildet das Bor nur eine Verbindung das Bortrioxyd, $B_2 O_3$, welchem als Hydrat die Borsäure entspricht.

Das Element selbst kann erhalten werden durch Erhitzen von Borfluorkalium ($BF_4 K$) mit Kalium oder durch Reduktion von Bortrioxyd mittels Schwefel und Aluminium. [1])

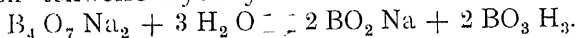
1) S. hierüber Biltz, B. 41. 2634.

Borsäure (BO_3H_3).

Die reine Borsäure bildet farblose, glänzende Krystallblättchen. Beim Erhitzen auf 100° geht sie unter Wasserverlust über in Metaborsäure, $BO(OH)$; bei 140° bildet sich Tetraborsäure, $B_4O_7H_2$, welche sich bei noch höherer Temperatur unter starkem Aufblähen in zähflüssiges Borsäureanhydrid, B_2O_3, verwandelt, das sehr feuerbeständig ist.

Die krystallisierte Borsäure ist in kaltem Wasser löslich, 1 Teil löst sich bei 15° in ca. 25 T. Wasser, während Wasser von 100° ca. $^1/_3$ seines Gewichtes an Borsäure aufnimmt. Beim Verdampfen der wäßrigen Lösung geht mit den Wasserdämpfen auch Borsäure weg. In Weingeist ist sie leicht löslich; auch beim Verdampfen der alkoholischen Lösung verflüchtigt sich eine reichliche Menge von Borsäure in der Form von leichtflüchtigem Borsäureäther. Zündet man die weingeistige Lösung an, so verbrennt der Weingeist mit schön grüner Flamme. (Charakteristische Reaktion.)

Die Borsäure bildet mit Basen Salze, welche teils der Tetraborsäure, teils der Metaborsäure entsprechen; die borsauren Alkalien sind leicht, die übrigen Salze dagegen schwer löslich in Wasser. Die der Orthoborsäure (BO_3H_3) entsprechenden Salze von der Formel BO_3Me_3 sind sehr unbeständig. Versetzt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von Borax (tetraborsaures Natrium $B_4O_7Na_2$) mit den Lösungen alkalischer Erden oder schwerer Metalle, so fallen die betreffenden Salze der Metaborsäure aus, weil der Borax in der Lösung schon teilweise hydrolysiert ist:

$$B_4O_7Na_2 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,BO_2Na + 2\,BO_3H_3.$$

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Flammenreaktion: Freie Borsäure färbt die Gas- oder Weingeistflamme grün. Borsaure Salze zeigen (bei Abwesenheit stark flammenfärbender Metalle) dieselbe

Reaktion, wenn man sie mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet und entweder am Platindrahte in die Flamme bringt oder mit Alkohol übergießt und letzteren anzündet.

Spuren von Borsäure oder borsauren Salzen lassen sich noch sicher erkennen, wenn man die fein gepulverte Substanz mit 4 T. saurem schwefelsaurem Kalium und 1 T. Flußspath vermischt, das Gemenge mit einem Tropfen Wasser befeuchtet und am Platindraht in die Flamme hält. Beim Schmelzen der Masse entsteht flüchtiges Fluorbor (BF_3), welches die Flamme vorübergehend grün färbt;[1])

auf nassem Wege:

Die wäßrige Lösung der reinen Borsäure reagiert nur sehr schwach sauer; wird aber Glycerin (oder Mannit) zugesetzt, so erhält man stark saure Reaktion. — Taucht man Curcumapapier in eine wäßrige Lösung von Borsäure oder in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines borsauren Salzes und trocknet dann das Papier, so entsteht eine braunrote Färbung, welche sich auf Zusatz von einem Tropfen Kalilauge in ein sehr charakteristisches Blaugrün umwandelt. (Sehr empfindliche Reaktion.)

Bei der Prüfung auf Spuren von Borsäure (z. B. in der Asche von Pflanzen, Nahrungsmitteln usw.) erhitzt man zweckmäßig das zu untersuchende, von organischen Substanzen befreite Material in einem mit Kühler verbundenen Kölbchen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure. Das Destillat, welches bei Gegenwart von Borsäure deren Methyläther enthält, wird in kohlensaurem Ammoniak aufgefangen, dieses verdampft und der hiebei verbleibende Rückstand zur Anstellung obiger Reaktion (mit Curcumapapier) benützt.[2])

---

1) S. auch Iles, Z. **18.** 269. — Gilm, B. **11.** 712. — Rosenbladt, Z. **26.** 19.

2) J. Brand, Z. ges. Br. **15.** 426.

Chlorbarium fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen der borsauren Alkalien weißes amorphes Metaborat ($(BO_2)_2Ba$), leicht löslich in überschüssigem Chlorbarium und in Chlorammonium.

Chlorcalcium: in konzentrierten neutralen Lösungen weißer flockiger Niederschlag $(BO_2)_2Ca$, leicht löslich in überschüssigem Chlorcalcium und in Chlorammonium.

Essigsaures Blei: weißer Niederschlag $(BO_2)_2Pb$, leicht löslich im Überschusse des Fällungsmittels.

Salpetersaures Silber: weißer käsiger Niederschlag von metaborsaurem Silber[1] (BO_2Ag), leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: gelber, allmählich dunkler werdender käsiger Niederschlag.

Quecksilberchlorid: roter Niederschlag.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Borsäure kann direkt als Borfluorkalium (BF_4K)[2] bestimmt werden; vielfach wendet man jedoch indirekte Methoden an, d. h. die Borsäure wird aus der Differenz berechnet.

Direkte Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium (BF_4K).

Diese Methode ist nur anwendbar, wenn die Borsäure im freien Zustande vorhanden oder bloß an Alkalien gebunden ist. Man versetzt die Lösung mit einer hinreichenden Menge von reiner Kalilauge, dann mit reiner Fluorwasserstoffsäure (s. S. 405) im Überschusse und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Den erkalteten Rückstand digeriert man bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden mit einer Lösung von 1 T.

---

1) Sehr verdünnte Boraxlösungen geben mit Silbernitrat einen braunen Niederschlag von Silberoxyd: das zuerst gebildete Natrium-Metaborat (vergl. S. 409) unterliegt nämlich weiterer Hydrolyse: $BO_2Na + 2\,HOH \rightleftarrows NaOH + BO_3H_2$.

2) S. auch Berg, Z. **16.** 25. — Ditte, Ann. ch. (5) **4.** 549. — C. r. **80.** 490. 561. — Wägungsform: Borsaures Calcium, Kraut, Z. **36.** 165, Gooch u. Jones, Z. anorg. **19.** 417, Borsäure: Partheil u. Rose, B. **34.** 3611.

Kaliumacetat in 4 T. Wasser, bringt dann das ungelöst gebliebene Borfluorkalium auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht es zuerst mit der Lösung von essigsaurem Kalium aus, bis Chlorcalcium im Filtrate keine Fällung von Fluorcalcium mehr erzeugt, verdrängt schließlich das essigsaure Kalium durch Waschen mit Alkohol vom spez. Gewichte 0,85 und wägt dann den bei 100° getrockneten Niederschlag.[1])

Indirekte Bestimmungsmethoden.[2])

1) Ist freie Borsäure zu bestimmen, so versetzt man die wäßrige Lösung derselben mit einer abgewogenen überschüssigen Menge von reinem, wasserfreiem kohlensaurem Natrium, dampft ein und glüht den Rückstand, zuerst schwach, später stark bis zu konstantem Gewichte. Im Rückstande bestimmt man die Menge der noch vorhandenen Kohlensäure. Subtrahiert man diese und die dem angewendeten kohlensauren Natrium entsprechende Menge von Natriumoxyd (Na_2O) von dem Gewichte des Glührückstandes, so ergibt die Differenz die Menge des Bortrioxyds (B_2O_3).

2) In Alkalisalzen kann die Borsäure nach einer der beiden folgenden Methoden bestimmt werden:

a) Man versetzt die wäßrige Lösung des Salzes mit überschüssiger Salzsäure, verdampft auf dem Wasserbade und erhitzt den zerkleinerten Rückstand bis zum völligen Verschwinden des Salzsäuregeruches. Im Rückstande bestimmt man das Chlor, berechnet aus diesem die entsprechende Menge des betreffenden Metalloxyds und subtrahiert dieselbe von dem Gewichte der angewendeten Substanz: Die Differenz ergibt die Menge des Bortrioxyds, unter der Voraussetzung, daß das Salz

---

1) Prüfung auf etwaige Verunreinigung und Entfernung derselben: Strohmeyer, Ann. **100.** 82, und Fresenius, quant. Anal. 6. Aufl. 424. — Bestimmung der Borsäure in Mineralwässern nach dieser Methode: R. Fresenius, Z. **25.** 204. — Löslichkeit des Borfluorkaliums: Thaddeeff, Z. **36.** 597.

2) S. auch Moissan, C. r. **116.** 1087. — Reischle u. Krüß, Z. anorg. **4.** 111.

ısserfrei war. Bei wasserhaltigen Salzen wird der 'assergehalt in einer besonderen Portion bestimmt ıd dann ebenfalls in Rechnung gebracht. (S. Bestimung des Wassergehaltes fester Körper.)

b) Die neutralisierte Lösung wird mit überschüssim Chlorammoniumchlormagnesium versetzt, so daß ıf 1 T. Borsäure wenigstens 2 T. Magnesiumoxyd effen, und unter Zusatz von Ammoniak (wobei kein iederschlag entstehen darf) in einer Platinschale verımpft. Die trockene Salzmasse erhitzt man zur otglut und zieht sie dann mit kochendem Wasser aus, s das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt. ıltrat und Waschwasser werden verdampft; den hiebei haltenen Rückstand glüht man nochmals und laugt n wieder mit Wasser aus. Die beiden unlöslichen ückstände werden nun vereinigt, getrocknet, aberals geglüht und nach dem Erkalten gewogen; sie beehen aus borsaurem Magnesium, gemengt mit Magneımoxyd. Bestimmt man hierauf nach S. 82 die Menge ɜr in demselben enthaltenen Magnesia, so ergibt sich e Menge des Bortrioxyds aus der Differenz.

Massanalytische Bestimmung.

Alkalimetrische Methode.[1]

a) Prinzip. Eine wäßrige Borsäurelösung reʒiert nur schwach sauer, so daß bei direkter itration derselben mit $^1/_2$-n-Lauge und Phenolphtalëin ıßerst wenig Alkali nötig ist zum Farbenumschlage. /ird dagegen vorher Glycerin (od. Mannit) zugesetzt, ɔ steigt die Acidität wesentlich und der Alkaliverrauch (bis zum Auftreten bleibender Rotfärbung) ıtspricht, wenn genügend Glycerin vorhanden ist, fast enau dem Verhältnisse 1 Na OH : 1 BO_3H_3. Aus .lkaliboraten macht man zu diesem Zwecke zuerst

---

1) Hönig u. Spitz, Z. ang. **1896.** 549. — S. auch Vaubel u. artell., Ztg. **29.** 629, ferner Zschimmer, Ztg. **25.** 44. 67. — Mannit .att Glycerin: Windisch, Ztg. **29.** R. 247. — Jodometr. Best.: ɔnes, Z. anorg. **21.** 169. Stock, C. r. **130.** 516.

die Borsäure frei durch Zusatz der zur Binduug des Metalls nötigen Menge $^1/_2$-n-Salzsäure; diese Menge läßt sicht leicht ermitteln, weil freie Borsäure nicht auf Methylorange reagiert, so daß das an Borsäure gebundene Metall mittelst $^1/_2$-n-Salzsäure und Methylorange titriert werden kann, wie wenn Metallhydroxyd vorläge.

b) Maßflüssigkeiten: $^1/_2$-n-Salzsäure (S. 90) und $^1/_2$-n-Natronlauge (S. 93).

c) Indikatoren: Phenolphtalëin (S. 88) und Methylorange (S. 88).

d) Ausführung: Man wägt ca. 7,5 g des zu untersuchenden Alkaliborats genau ab und löst es im Meßkolben in 250 ccm kohlensäurefreiem Wasser.[1]) 50 ccm dieser Lösung werden mit Methylorange versetzt und mit $^1/_2$-n-Salzsäure bis zur Endreaktion titriert. Eine zweite Probe von 50 ccm wird dann zur Bindung des Gesamtalkalis mit genau ebensoviel $^1/_2$-n-Salzsäure vermischt, als bei der vorigen Probe verbraucht wurde;[2]) hierauf gibt man 2—3 Tropfen Phenolphtalëin sowie 50 ccm säurefreies (wenn nötig, genau neutralisiertes) Glycerin hinzu und titriert mit $^1/_2$-n-Lauge bis zur Rotfärbung. Verschwindet letztere auf Zusatz von weiteren 10 ccm Glycerin, so wird neuerdings titriert und dies ist jedenfalls fortzusetzen, bis neuer Glycerinzusatz die rote Farbe nicht mehr zum Verschwinden bringt.

Trennungen.

Trennung der Borsäure von den Metallen.

Die Borsäure kann aus ihren Salzen vollständig entfernt werden in folgender Weise:

---

1) Die Gegenwart von Kohlensäure ist hier besonders störend (vergl. S. 89 bei Phenolphtalëin).

2) Bei gleichzeitiger Gegenwart von Carbonaten muß dann zuerst durch Kochen am Rückflußkühler (wegen der Flüchtigkeit der Borsäure!) die Kohlensäure verjagt und die wieder erkaltete Lösung (nach Ausspülen des Kühlers) zum weiteren Versuche benützt werden.

1) Man erhitzt das betreffende Salz in einer Platinschale mit reiner Flußsäure, fügt tropfenweise reine konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt diese Mischung anfangs schwach, bis der Fluorwasserstoff und mit diesem das Bor als Borfluorid (BF_3) verjagt ist, dann stärker bis der größte Teil der überschüssigen Schwefelsäure entfernt ist. Im Rückstande sind die Metalle als Sulfate enthalten.

2) Man vermischt mit Methylalkohol, der vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, dampft ein und wiederholt beides mehrmals, wodurch die Borsäure als Methylester entfernt wird. Die Metalle befinden sich als Chloride im Rückstande.

Trennung der Borsäure von anderen Säuren.

Borsäure und Kieselsäure. Man bestimmt in einer Portion die Kieselsäure und zwar, je nach dem Verhalten der Substanz zu Säuren, entweder nach S. 400 oder nach S. **403.** Eine zweite Portion schmilzt man mit der vierfachen Menge von reinem kohlensaurem Kalium, die erkaltete Schmelze kocht man mit Wasser aus und erhält so eine Lösung, welche neben überschüssigem kohlensaurem Kalium sämtliches Bor als borsaures Kalium, außerdem aber auch Kieselsäure oder kieselsaures Kalium enthält. War gleichzeitig Tonerde vorhanden, so ist diese als Kalialuminat teilweise in die wäßrige Lösung übergegangen. Durch Erhitzen dieser Lösung mit kohlensaurem Ammoniak erhält man einen gallertartigen Niederschlag, welcher den größten Teil der Kieselsäure und sämtliche Tonerde als Hydrate enthält und mit kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen wird. Das Filtrat versetzt man mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak, verdampft die Mischung bis der größte Teil des Ammoniaks entfernt ist,[1]) filtriert

[1]) Die Lösung darf nie neutral werden, damit nicht eine Dissoziation des borsauren Ammoniaks und infolgedessen ein Verlust durch Verdampfung von Borsäure eintreten kann. S. hierüber bes. Bodewig, Z. **23.** 143.

den hiedurch entstandenen, aus kieselsaurem Zink und Zinkoxydhydrat bestehenden Niederschlag ab, übersättigt das Filtrat mit reiner Flußsäure, dampft ein und bestimmt die Borsäure nach S. 411 als Borfluorkalium.[1])

Borsäure und Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird aus der verdünnten, mit Salzsäure eingesäuerten Lösung[2]) durch Chlorbarium gefällt, der Überschuß des Bariums aus dem Filtrate durch Schwefelsäure entfernt und dann die Borsäure in der filtrierten Lösung mittelst Chlormagnesiumchlorammonium (S. 413) bestimmt.

Borsäure und Salpetersäure. Beide Säuren müssen in gesonderten Portionen bestimmt werden (s. S. 329 u. 411).

Borsäure und Phosphorsäure. Man fällt die Phosphorsäure durch Magnesiamischung aus, löst den ausgewaschenen Niederschlag, welcher noch kleine Mengen von Borsäure enthält, nochmals in Salzsäure und fällt wiederholt mit Magnesiamischung. In den vereinigten Filtraten wird die Borsäure nach S. 413 durch Chlormagnesiumchlorammonium abgeschieden und bestimmt.

Beispiele: Borsäure [Sassolin] (BO_3H_3), Borax [Tinkal] ($B_4O_7Na_2 \cdot 10\,H_2O$). Boronatrocalcit (wasserhaltiges Natriumcalciumborat), Boracit ($B_{16}O_{30}Cl_2Mg_7$), metaborsaures Barium ($(BO_2)_2Ba \cdot 4\,H_2O$), metaborsaures Calcium ($(BO_2)_2Ca$), Turmalin, sonstige Silikate usw.

Chlor. Cl.

(At. G. 35,45.)

Das Chlor findet sich in der Natur in großer Menge gebunden an Metalle in Form von Chloriden (z. B.

---

1) S. auch Ditte, Ann. ch. (5) **4.** 549. — C. r. **80.** 490. 561. — Anwendg. der alkalimetr. Methode: Hönig u. Spitz, Z. ang. **1896.** 551.

2) Selbstverständlich darf diese nicht anhaltend gekocht oder eingedampft werden.

Cl Na, Cl K, Cl_2 Mg) aus welchen es durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, jetzt aber zumeist durch Elektrolyse frei gemacht wird. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbgrünes, erstickendes Gas vom spez. Gewichte 2,45.

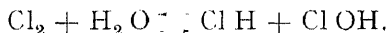
In Wasser ist Chlorgas ziemlich löslich. Bei 10^0 nimmt 1. Vol. Wasser 2,5 Vol. Chlor auf, bei 20^0 nur mehr 2 Vol. Die Eigenschaften des so erhaltenen Chlorwassers sollen zunächst beschrieben werden, dann diejenigen der wichtigsten Verbindungen des Chlors als:

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)	Cl H
Unterchlorige Säure	Cl OH
Chlorsäure	Cl O_3 H
Überchlorsäure	Cl O_4 H.

Bezüglich der chlorigen Säure, Cl O_2 H, sei auf untenstehende Literaturangaben verwiesen.[1])

Chlorwasser.

Das Chlorwasser ist eine schwach grün gefärbte Flüssigkeit vom Geruche des Chlorgases, welche sich im Dunkeln unverändert aufbewahren läßt; am Lichte tritt Zersetzung ein, die Flüssigkeit enthält dann neben Salzsäure auch unterchlorige Säure (und wahrscheinlich Chlorsäure):

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl\,H + Cl\,OH.$$

Das Chlorwasser wirkt als kräftiges Oxydationsmittel im Sinne der Formel $Cl_2 + H_2O = 2\,Cl\,H + O$, auch seine bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe ist zumeist auf diese Zersetzung zurückzuführen.

Reaktionen.

Indigolösung wird durch Chlorwasser entfärbt: Der Indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) wird hiebei teilweise in Isatin

1) Millon, Ann. chim. (3) **7.** 298. — de Vrij, Ann. **61.** 248. — Schiel, Ann. **108.** 128. — **109.** 317. — **112.** 73. — **116.** 115. — Carius, Ann. **140.** 317. — **142.** 129. — **143.** 315. — Brandau, Ann. **151.** 340.

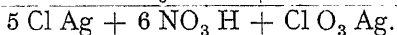
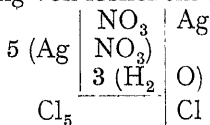
($C_8H_5NO_2$), teilweise in Clorisatin ($C_8H_4ClNO_2$) verwandelt. (Vergl. S. 327.)

Jodkaliumstärkekleister wird durch die geringsten Spuren von freiem Chlor blau gefärbt (Chlor scheidet aus Jodkalium Jod aus): $JK + Cl = J + Cl\,K$.

Auf Zusatz von überschüssigem Chlorwasser verschwindet die blaue Farbe wieder, es bildet sich Chlorjod oder das Jod wird oxydiert.

Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak und Schwefelcyankalium. Versetzt man eine Lösung von reinem oxydfreiem Ammoniumferrosulfat mit Schwefelcyankalium und fügt dann zu der farblosen Flüssigkeit einige Tropfen Chlorwasser, so färbt sich dieselbe intensiv rot (s. S. 145).

Salpetersaures Silber: Fällung von Chlorsilber unter gleichzeitiger Bildung von löslichem chlorsaurem Silber:

$$\begin{array}{r|l|l} & NO_3 & Ag \\ 5\,(Ag & NO_3) & \\ & 3\,(H_2 & O) \\ \hline Cl_5 & & Cl \\ \hline \multicolumn{3}{c}{5\,Cl\,Ag + 6\,NO_3\,H + Cl\,O_3\,Ag.} \end{array}$$

Metallisches Quecksilber. Schüttelt man Chlorwasser mit metallischem Quecksilber, so wird alles freie Chlor an Quecksilber gebunden und als unlösliches Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2) ausgeschieden. Da Chlorwasserstoffsäure durch Quecksilber nicht verändert wird, kann man dieses Verhalten benützen, um Chlorwasser auf einen Gehalt an Salzsäure zu prüfen. Man schüttelt mit Quecksilber, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist, und prüft das Filtrat mit Lackmuspapier oder Silbernitrat auf Salzsäure.

Quecksilberchlorür wird durch Chlorwasser in lösliches Quecksilberchlorid verwandelt.

Massanalytische Bestimmung.

Jodometrische Bestimmung.

a) Prinzip. Freies Chlor scheidet aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod aus; diese wird durch Na-

triumthiosulfat bestimmt und hieraus die Menge des Chlors berechnet.

b) Maßflüssigkeit. $^1/_{10}$-n-Natriumthiosulfat (24,83 g im Liter).

c) Indikator: Stärkelösung (s. S. 115).

d) Ausführung. Man läßt mittelst der Pipette [1]) ein bestimmtes Volumen Chlorwasser in eine Lösung von überschüssigem Jodkalium einfließen, titriert mit Thiosulfat bis zur hellgelben Farbe, fügt dann Stärkelösung hinzu und titriert wieder mit Thiosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Jeder Kubikzentimeter Thiosulfat, welcher verbraucht wurde, entspricht 0,003545 g Chlor.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) (Cl H).

Chlorwasserstoff wird dargestellt durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure und bildet ein farbloses, stark saures Gas vom spez. Gew. 1,26, welches an feuchter Luft dichte Nebel bildet. Das Gas wird von Wasser in reichlicher Menge absorbiert. Die konzentrierteste Lösung (Salzsäure), welche bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt werden kann, hat das spez. Gewicht 1, 2 und enthält gegen 42 % Cl H. Die konzentrierte Salzsäure des Handels hat meist das spez. Gewicht 1,19 und enthält circa 39 % Cl H; sie raucht an der Luft d. h. sie gibt Chlorwasserstoffgas ab und dieses bildet mit den in der Luft enthaltenen Wasserdämpfen Nebel. Beim Erhitzen entweicht aus einer konzentrierten Salzsäure zuerst Chlorwasserstoffgas, aus einer verdünnten zuerst Wasser, bis in beiden Fällen eine Säure von 20,2 % Cl H entstanden ist, welche unter gewöhnlichem Luftdruck konstant bei 110° siedet.

Königswasser. Durch Vermischen von Salzsäure mit Salpetersäure erhält man das „Königswasser“,

1) An das obere Ende der Pipette wird mittelst eines Kautschukschlauches ein mit gelöschtem Kalk und Glaubersalz gefülltes Röhrchen angefügt; an letzterem saugt man und ist so vor der schädlichen Wirkung des Chlors geschützt.

welches beim Erwärmen (unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxyd) Chlor abgibt und daher auf Metalle, die von den beiden Säuren für sich nicht angegriffen werden (Gold, Platin usw.), wie freies Chlor lösend wirkt.

Die meisten Salze der Chlorwasserstoffsäure (Chloride) sind in Wasser löslich, einige wie das Silber- und Quecksilberoxydulsalz sind unlöslich, Chlorblei schwer löslich. Von den in Wasser löslichen sind wieder einige wie Chlorbarium, Chlornatrium usw. in starkem Alkohol unlöslich.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Sättigt man die Phosphorsalzperle zuerst mit Kupferoxyd und erhitzt sie dann mit einem Chlormetall in der äußeren Lötrohrflamme, so färbt sich letztere blau (Bildung von flüchtigem Chlorkupfer);

auf nassem Wege:

Salpetersaures Silber: selbst in sehr verdünnten Lösungen von Salzsäure oder Chlormetallen weißer käsiger Niederschlag (bei äußerst starker Verdünnung ein Opalisieren) von Chlorsilber (Cl Ag). Der Niederschlag unterscheidet sich von anderen in Wasser ebenfalls unlöslichen Silberverbindungen dadurch, daß er auch in (verdünnter) Salpetersäure unlöslich ist.[1] Alkalische oder neutrale Flüssigkeiten, welche auf Chlormetall geprüft werden sollen, säuert man deshalb vor dem Zusatze des Silbernitrats immer mit Salpetersäure an. — Das Chlorsilber ist leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium und (bei Abwesenheit von Säuren) in Natriumthiosulfat. Durch Glühen im Wasserstoffstrome wird es in metallisches Silber verwandelt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt weißes, käsiges Quecksilberchlorür ($Hg_2 Cl_2$).

---

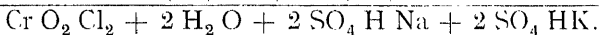
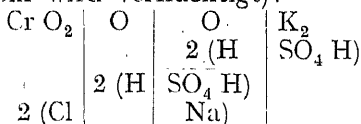
1) Bromsilber, Jodsilber, Cyansilber und Rhodansilber sind ebenfalls in verdünnter Salpetersäure unlöslich. — Vergl. auch S. 197.

Essigsaures Blei: nur in konzentrierten Lösungen weißer Niederschlag von Chlorblei ($Pb\,Cl_2$) (s. S. 202).

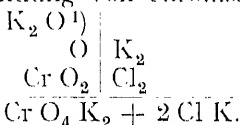
Manganhyperoxyd entwickelt beim Erhitzen mit Salzsäure (bezw. Chlormetall und Schwefelsäure) Chlorgas (s. S. 137), welches bei größeren Mengen an seiner grünlichen Farbe und seinem Geruche, bei kleineren Mengen aber daran erkannt werden kann, daß es einen mit Jodkaliumstärkekleister befeuchteten Glasstab blau färbt (s. S. 418).

Chromsaures Kalium. Vermischt man ein festes Chlormetall mit festem chromsaurem Kalium und konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt diese Mischung, so entwickeln sich braunrote Dämpfe von Chromychlorid (das Chrom wird verflüchtigt):

$$\begin{array}{r|c|c|l}
Cr\,O_2 & O & O & K_2 \\
 & & 2\,(H & SO_4\,H) \\
 & 2\,(H & SO_4\,H) & \\
2\,(Cl & & Na) & \\
\hline
\end{array}$$

$$Cr\,O_2\,Cl_2 + 2\,H_2\,O + 2\,SO_4\,H\,Na + 2\,SO_4\,H\,K.$$

Leitet man die Dämpfe in verdünnte Kalilauge oder besser in wässeriges Ammoniak, so wird die Flüssigkeit gelb gefärbt (Bildung von chromsaurem Salz):

$$\begin{array}{r|l}
K_2\,O\,^{1}) & \\
O & K_2 \\
Cr\,O_2 & Cl_2 \\
\hline
\end{array}$$

$$Cr\,O_4\,K_2 + 2\,Cl\,K.$$

Das so gebildete Chromat kann (nach dem Ansäuern mit Essigsäure) leicht durch Bleisalz nachgewiesen werden (vergl. Brommetalle).

Erhitzt man die wässerige Lösung eines Chlormetalls mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so entweicht vorwiegend Chlorgas (s. S. 109).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Chlorsilber ($Cl\,Ag$). Man versetzt die wäßrige Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Silber, fügt

1) Vergl. die Anm. S. 184.

dann etwas Salpetersäure hinzu,[1] erhitzt zum Kochen und befördert durch fleißiges Umschütteln das Zusammenballen des Niederschlages, den man hierauf nach S. 197 in wägbare Form bringt.[2]

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung durch Silbernitrat.[3]

a) Prinzip. Silbernitrat setzt sich mit gelösten Metallchloriden in unlösliches Chlorsilber um.

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Silberlösung (16,99 g reines, säurefreies Silbernitrat in 1 Liter Wasser).

Als Titersubstanz benützt man reines, schwach geglühtes Kochsalz, welches genau abgewogen und in soviel Wasser gelöst wird, daß die Konzentration der Lösung annähernd derjenigen der zu bestimmenden Chlorverbindung gleich ist. Die Titration selbst wird dann in der unten angegebenen Weise ausgeführt.

c) Indikator: Neutrales, chromsaures Kalium (CrO_4K_2), welches mit Silbernitrat einen bleibenden intensiv rot gefärbten Niederschlag von chromsaurem Silber (CrO_4Ag_2) gibt, sobald sämtliches Chlor gefällt ist.[4]

d) Ausführung. Die genau neutralisierte Lösung wird mit einer kalt gesättigten

---

1) Setzt man die Salpetersäure vor dem Silbernitrat zu der Lösung, so kann, namentlich beim Erwärmen, durch Entwicklung von freiem Chlor ein Verlust entstehen.

2) Soll Salzsäure oder Chlormetall neben freiem Chlor bestimmt werden, so verwandelt man letzteres durch Digestion mit verdünnter schwefliger Säure ebenfalls in Salzsäure, oxydiert den Überschuß der schwefligen Säure durch Salpetersäure und wenig chromsaures Kalium und fällt dann sämtliches Chlor durch Silbernitrat. In einer zweiten Portion bestimmt man die Menge des freien Chlors auf jodometrischem Wege und findet so die Menge des gebundenen Chlors aus der Differenz. (Fresenius, quant. Anal.)

3) Mohr, Titriermethoden.

4) Stolba (Z. **13.** 65) empfiehlt als Indikator chromsaures Kalium-Calcium, welches leichter chlorfrei erhalten werden kann als das chromsaure Kalium.

Lösung von reinem (chlorfreiem) neutralem chromsaurem Kalium versetzt, bis sie deutlich gelb gefärbt ist. Dann läßt man zu der kalten Flüssigkeit die Silbernitratlösung unter beständigem Umschütteln oder Umrühen zufließen, bis die Lösung deutlich rot gefärbt erscheint. Es ist nun alles Chlor an Silber gebunden und außerdem eine kleine Menge des Silbers zur Bildung des Chromats verbraucht worden. Will man genaue Resultate erhalten, so muß man bei der Titerstellung wie bei der Ausführung der Bestimmung annähernd dieselbe Konzentration herstellen, dieselbe Menge des Indikators anwenden und den gleichen roten Farbenton als Endreaktion gelten lassen.

Bestimmung durch Silbernitrat und Rhodanammonium.[1])

a) Prinzip. Man fällt das Chlor durch überschüssige Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte aus und bestimmt den Überschuß der letzteren durch Titration mit Rhodanammonium.

b) Maßflüssigkeiten. $\frac{1}{10}$-Normalsilberlösung. 10,793 g chemisch reinen Silbers werden in Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,2 gelöst; die Lösung erhitzt man zum Kochen, bis die entstandene salpetrige Säure völlig verjagt ist, und verdünnt dann auf 1 Liter.

$\frac{1}{10}$-n-Rhodanammoniumlösung. 7,5 bis 8 g Rhodanammonium werden in 1 Liter Wasser gelöst. Die Lösung stellt man nach S. 37 und S. 200 so auf die Silberlösung ein, daß 1 ccm der ersteren genau 1 ccm der letzteren entspricht.

c) Indikator: Eisenammoniakalaun ($Fe(SO_4)_2(NH_4) \cdot 12 H_2O$) oder schwefelsaures Eisenoxyd, deren wässerige Lösung wie die aller Eisenoxydsalze durch Rhodanammonium rot gefärbt wird.

1) Volhard, Ann. **190.** 23. — Außer den hier angeführten Methoden s. noch Liebig, Ann. **85.** 297. — Pisani, Jb. **1856.** 751.

d) Ausführung. Die abgewogene Probe des Chlormetalls wird in 200—300 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung des Indikators und soviel Salpetersäure versetzt, daß die (ohnehin schwache) Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet; man gibt nun eine abgemessene Menge überschüssiger Silberlösung zu und läßt dann, ohne zu schütteln oder zu kochen, sofort aus einer Bürette die Rhodanlösung zutropfen, indem man durch Umschwenken für rasche Vermischung der einfallenden Tropfen mit der übrigen Flüssigkeit sorgt. Sobald die Flüssigkeit eine lichtgelb-bräunliche Farbe angenommen hat, welche nach dem Umschwenken bei ruhigem Stehen der Mischung etwa 10 Minuten andauert,[1]) ist alles Silber ausgefällt. Die Anzahl der zugesetzten Kubikzentimeter Silberlösung, vermindert um die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Rhodanlösung und multipliziert mit 0,003545, ergibt die Menge des Chlors.

Trennungen.

Trennung des Chlors von den Metallen.

Die Trennung des Chlors von den Metallen in löslichen Chloriden geschieht meistens durch Fällung mit Silbernitrat; im Filtrate vom ausgeschiedenen Chlorsilber bestimmt man die Metalle, nachdem das überschüssige Silber durch Salzsäure entfernt worden ist. Nur bei den Chloriden des Chroms[2]), Quecksilbers[3]), Zinns[4]), Antimons und Platins[5]) muß man zuerst das Metall abscheiden und dann erst das Chlor

1) Bei längerem Stehenlassen tritt Entfärbung ein, weil Chlorsilber sich mit Rhodanwasserstoff oder Rhodaneisen allmählich umsetzt in Rhodansilber und Salzsäure bezw. Eisenchlorid.

2) Peligot, Ann. ch. (3) **14.** 243.

3) S. hiezu Kohn, Z. anorg. **59.** 271.

4) Löwenthal, J. pr. **56.** 371.

5) Comaille, C. r. **63.** 553. — Topsöe, Z. **9.** 30.

im Filtrate bestimmen, um genaue Resultate zu erhalten.

Die unlöslichen Chlormetalle zerlegt man durch ätzende oder kohlensaure Alkalien und zwar das Chlorsilber durch Glühen mit kohlensaurem Natronkali, das Chlorblei durch Digestion mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Alkali (vergl. S. 355), das Quecksilberchlorür durch Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge; in allen Fällen wird das Chlor in lösliches Chloralkali verwandelt.

Eine Entfernung des Chlors erreicht man in den meisten Fällen durch Erhitzen des Chlorids mit konzentrierter Schwefelsäure.

Trennung der Chlorwasserstoffsäure von anderen Säuren.

Chlorwasserstoffsäure und Borsäure. Beide Säuren sind in gesonderten Portionen in bekannter Weise zu bestimmen.

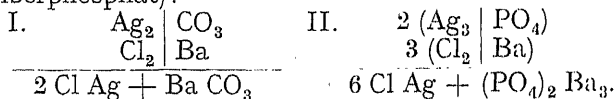
Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Man schmilzt das Silikat mit chlorfreiem kohlensaurem Natronkali, kocht die geschmolzene Masse mit Wasser aus, entfernt aus der erhaltenen Lösung die Kieselsäure nach S. 415 durch kohlensaures Ammoniak und Zinkoxydammoniak, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und fällt das Chlor durch salpetersaures Silber. Die Kieselsäure wird in einer besonderen Portion nach S. 400 oder 403 bestimmt.

Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wird zuerst das Chlor durch salpetersaures Silber, dann der Überschuß des letzteren durch Salzsäure und schließlich die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure. 1) Beide Säuren sind in gesonderten Portionen zu bestimmen.

2) Bildet das Metall des Chlorids ein in Wasser unlösliches Carbonat oder Phosphat, so kann man das Chlormetall dadurch völlig abscheiden, daß man die neutrale Lösung mit frisch gefälltem und gut ausge-

waschenem kohlensaurem oder phosphorsaurem Silber digeriert. Ist z. B. Chlorbarium neben salpetersaurem Barium vorhanden, so finden folgende Prozesse statt (I. Anwendung von Silbercarbonat, II. Anwendung von Silberphosphat):

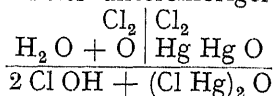
$$\text{I.}\quad \frac{\begin{array}{c|c} Ag_2 & CO_3 \\ Cl_2 & Ba \end{array}}{2\,Cl\,Ag + Ba\,CO_3} \qquad \text{II.}\quad \frac{\begin{array}{c|c} 2\,(Ag_3 & PO_4) \\ 3\,(Cl_2 & Ba) \end{array}}{6\,Cl\,Ag + (PO_4)_2\,Ba_3.}$$

Filtriert man ab, so ist im Filtrate nur mehr das salpetersaure Salz vorhanden, welches dann nach einer der S. 329 angegebenen Methoden bestimmt werden kann. Den ausgewaschenen Niederschlag behandelt man mit verdünnter Salpetersäure, wobei das Chlorsilber ungelöst zurückbleibt, das ausgewaschen und nach S. 197 in wägbare Form gebracht wird.

Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure. Man fällt zuerst aus salpetersaurer Lösung durch salpetersaures Silber das Chlor, dann durch Salzsäure das überschüssige Silber und bestimmt hierauf die Phosphorsäure im Filtrate als Magnesiumpyrophosphat.

Beispiele: Salzsäure (Cl H), Chlorkalium [Sylvin] (Cl K), Kochsalz (Cl Na), Salmiak ($Cl\,NH_4$), Chlorbarium ($Ba\,Cl_2 \cdot 2\,H_2O$), Carnallit ($Cl\,K \cdot Cl_2\,Mg \cdot 6\,H_2O$), Kainit ($Cl\,K \cdot SO_4\,Mg \cdot 3\,H_2O$), Tachhydrit ($Cl_2\,Ca \cdot 2\,Cl_2\,Mg \cdot 12\,H_2O$), Eisenchlorid ($Fe\,Cl_3$), Chlorsilber [Hornsilber] (Cl Ag), Chlorblei ($Pb\,Cl_2$), Pyromorphit ($(PO_4)_3\,Cl\,Pb_5$), Quecksilberchlorid [Sublimat] ($Hg\,Cl_2$), Quecksilberchlorür [Kalomel] ($Hg_2\,Cl_2$) etc.

Unterchlorige Säure (Cl OH).

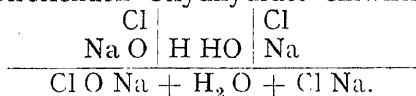
Leitet man Chlorgas in kaltes Wasser, in welchem überschüssiges Quecksilberoxyd verteilt ist, so entsteht neben unlöslichem Quecksilberoxychlorid eine Lösung von freier unterchloriger Säure:

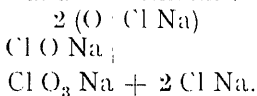
$$\frac{\begin{array}{r|l} Cl_2 & Cl_2 \\ H_2O + O & Hg\,Hg\,O \end{array}}{2\,Cl\,OH + (Cl\,Hg)_2\,O}$$

Die verdünnte Lösung der unterchlorigen Säure läßt sich destillieren, ohne daß bedeutende Zersetzung stattfindet. Bei der Destillation konzentrierter Lösungen tritt beträchtliche Zersetzung ein.

Die konzentrierte Lösung der unterchlorigen Säure ist gelb gefärbt und besitzt einen chlorähnlichen Geruch. Schon im Dunkeln, noch rascher im Tageslichte erleidet sie eine Zersetzung in freies Chlor und höhere Oxydationsstufen des Chlors. Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und wirkt auf organische Farbstoffe stark bleichend.

Die Salze der unterchlorigen Säure (Hypochlorite) mit den Alkalien und alkalischen Erden entstehen neben Chlormetall, wenn Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von Wasser auf die betreffenden Oxydhydrate einwirkt, z. B.:

$$\begin{array}{r|c|l} Cl & & Cl \\ Na\,O & H\,HO & Na \end{array}$$

$$\overline{Cl\,O\,Na + H_2O + Cl\,Na.}$$

Sie sind in Wasser löslich, aber sehr unbeständig;[1]) kocht man ihre verdünnten Lösungen, so zerfallen sie in chlorsaure Salze und Chlormetall:

$$2\,(O \mid Cl\,Na)$$
$$Cl\,O\,Na \mid$$
$$Cl\,O_3\,Na + 2\,Cl\,Na.$$

Reaktionen

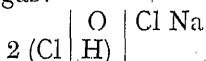
auf nassem Wege (Versuchslösung Cl O Na):

Die wäßrigen Lösungen der unterchlorigsauren Salze bleichen bei Ausschluß von Luft und bei Abwesenheit von freien Säuren organische Farbstoffe nur langsam, während freie unterchlorige Säure sehr rasch und intensiv bleichend wirkt. Bei Zutritt von Luft wirken übrigens auch die unterchlorigen Salze ziemlich rasch bleichend, weil schon durch die Kohlensäure der Luft unterchlorige Säure aus ihnen frei ge-

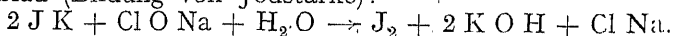
1) S. hiezu Graebe, B. **35**. 2753.

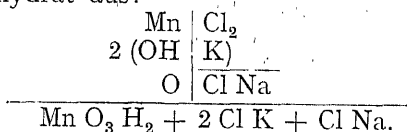
macht wird. Befeuchtet man z. B. blaues Lackmuspapier mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, so wird die benetzte Stelle nach kurzem Liegen an der Luft weiß: Hiebei beginnt die Entfärbung immer am Rande und schreitet nach Innen zu fort.

Salzsäure entwickelt aus den Lösungen der unterchlorigsauren Salze, wenn dieselben nicht zu stark verdünnt sind, Chlorgas:

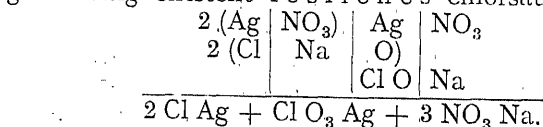
$$\begin{array}{r|c|l} & O & Cl\,Na \\ 2\,(Cl & H) & \end{array}$$

Indigolösung wird durch die Lösungen der freien unterchlorigen Säure, sowie ihrer Salze s o f o r t entfärbt.[1])

Jodkaliumstärkepapier. Betupft man ein mit Jodkalium und Stärke getränktes Papier mit der Lösung eines unterchlorigsauren Salzes, so färbt sich dasselbe blau (Bildung von Jodstärke):

$$2\,J\,K + Cl\,O\,Na + H_2O \rightarrow J_2 + 2\,K\,O\,H + Cl\,Na.$$

Manganchlorür. Versetzt man die Lösung des unterchlorigsauren Natriums mit Kali- oder Natronlauge und fügt dann Manganchlorür hinzu, so fällt braunes Mangansuperoxydhydrat aus:

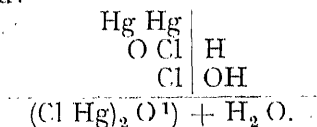
$$\begin{array}{r|l} Mn & Cl_2 \\ 2\,(OH & K) \\ \hline O & Cl\,Na \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Mn\,O_3\,H_2 + 2\,Cl\,K + Cl\,Na.} \end{array}$$

Essigsaures Blei wird unter gleichen Bedingungen in braunes Bleihyperoxyd ($Pb\,O_2$) verwandelt.

Salpetersaures Silber fällt aus den Lösungen der unterchlorigsauren Salze weißes, käsiges Chlorsilber; gleichzeitig entsteht l ö s l i c h e s chlorsaures Silber:

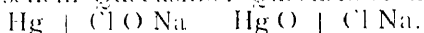
$$\begin{array}{r|c|c|l} 2\,(Ag & NO_3) & Ag & NO_3 \\ 2\,(Cl & Na & O) & \\ & & Cl\,O & Na \\ \hline \multicolumn{4}{c}{2\,Cl\,Ag + Cl\,O_3\,Ag + 3\,NO_3\,Na.} \end{array}$$

1) Die Indigolösung enthält freie Schwefelsäure, welche sofort unterchlorige Säure frei macht.

Metallisches Quecksilber. Schüttelt man eine Lösung von freier unterchloriger Säure mit wenig metallischem Quecksilber, so bildet sich eine gelbe oder dunkelbraune bis schwarze Ausscheidung von Quecksilberoxychlorid:

$$\begin{array}{r|l} Hg\ Hg & \\ O\ Cl & H \\ Cl & OH \\ \hline \end{array}$$

$$(Cl\,Hg)_2\,O\text{[1]} + H_2O.$$

Da freies Chlor beim Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit überschüssigem Quecksilber nur Quecksilberchlorür liefert, kann man mittelst dieser Reaktion unterchlorige Säure neben freiem Chlor nachweisen. Man behandelt den Niederschlag (nach dem Auswaschen) mit verdünnter Salzsäure: Geht hierdurch Quecksilber in Lösung, so enthielt der Niederschlag Quecksilberoxychlorid, welches nur durch unterchlorige Säure erzeugt werden konnte.

Unterchlorigsaure Salze liefern beim Schütteln mit metallischem Quecksilber Quecksilberoxyd:

$$Hg + Cl\,O\,Na = Hg\,O + Cl\,Na.$$

Massanalytische Bestimmung.

Die im nachfolgenden aufgeführten maßanalytischen Methoden finden hauptsächlich Anwendung zur Analyse des wichtigsten unterchlorigsauren Salzes, des Chlorkalks ($Ca\,O\,Cl_2$),[2] und werden auch, da durch dieselben der Gehalt des Chlorkalks an „wirksamem" Chlor ermittelt wird, zusammen als chlorometrische Methoden (Chlorometrie) bezeichnet. Wir beschreiben diese Methoden zunächst mit Bezugnahme auf ihre Anwendung zur Analyse des Chlorkalks; die Bestimmung anderer unterchlorigsaurer Salze

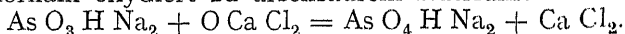
[1] S. auch Wolters, J. pr. (2) **7.** 468.

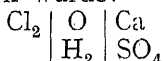
[2] Betr. Bildg. u. Zusammensetzg. d. Chlorkalks s. bes. Ditz, Z. ang. **1901.** 3. 25. 49. 105. — v. Tiesenholt, J. pr. (2) **65.** 512.

vollzieht sich in der gleichen Weise unter Anwendung entsprechender kleiner Modifikationen.

Methode von Penot.[1])

a) Prinzip. Arsenigsaures Natrium wird durch Chlorkalk oxydiert zu arsensaurem Natrium:

$$As\,O_3\,H\,Na_2 + O\,Ca\,Cl_2 = As\,O_4\,H\,Na_2 + Ca\,Cl_2.$$

Da nun die gleiche Menge von (theoretisch reinem) Chlorkalk beim Zusatz einer Säure 2 At. wirksames Chlor liefern würde:

$$Cl_2 \left| \begin{array}{c} O \\ H_2 \end{array} \right| \begin{array}{l} Ca \\ SO_4 \end{array}$$

so zeigt je 1 Mol. arsenigsaures Natrium, welches zu arsensaurem Salz oxydiert wurde, 2 At. wirksamen Chlors an.

b) Maßflüssigkeit: $\frac{1}{10}$-n-Arsenigsaures Natrium. Die Lösung wird bereitet aus reinstem Arsenik[2]) $As_2\,O_3$. Da nach obigen Angaben 1 Mol. $As_2\,O_3$ 4 At. Cl entspricht, sind für $\frac{1}{10}$-n Lösung $\frac{1 \text{ Mol. G. } As_2\,O_3}{4 \cdot 10} = 4{,}95$ g $As_2\,O_3$ zu nehmen, damit 1 Liter 3,545 g wirksames Chlor anzeigt. Die genau abgewogenen 4,95 g werden in einer Schale mittelst möglichst wenig konzentrierter reiner Natronlauge durch Erhitzen auf dem Wasserbade gelöst, hierauf spült man die Lösung quantitativ in einen Literkolken, fügt einen Tropfen Phenolphtaleïn, dann verdünnte Schwefelsäure bis zur Entfärbung, ferner eine Lösung von 20—25 g Natriumbicarbonat (in kaltem Wasser) hinzu und füllt bis zur Marke auf.

c) Indikator: Jodkaliumstärkepapier (S. 428). (Tüpfelanalyse.)

---

1) Bull. de la soc. ind. de Mulhouse 1852 Nr. 118. — Modifikation des ursprünglich von Gay-Lussac angegebenen Verfahrens (Ann. chim. (2) **60.** 225), bei welchem die Oxydation der arsenigen Säure in saurer Lösung erfolgte und Indigolösung als Indikator benützt wurde. — Nachweis und Bestimmung von chlorsaurem Salz im Chlorkalk: R. Fresenius, Z. **34.** 434.

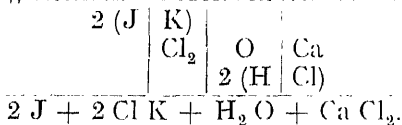
2) Am besten frisch sublimiert und im Exsikkator getrocknet.

d) Ausführung. Man wägt im Wägeglase (S. 18) 7,09 g Chlorkalk ab, reibt denselben mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an, spült diesen in einen Literkolken, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut um, nimmt mit der Pipette 50 ccm der trüben[1]) Flüssigkeit, ohne vorher absitzen zu lassen, heraus und bringt dieselben in ein Becherglas. Nun läßt man die Lösung des arsenigsauren Kaliums in der Kälte unter beständigem Umschütteln aus einer Bürette zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier keinen blauen Fleck mehr erzeugt. Da auf die angewendeten 50 ccm Chlorkalklösung gerade 100 ccm des arsenigsauren Kaliums verbraucht werden müßten, wenn der Chlorkalk 100% wirksamen Chlors enthalten würde, so geben die verbrauchten Kubikzentimeter direkt den Prozentgehalt an wirksamem Chlor an.[2])

Jodometrische Bestimmung.[3])

a) Prinzip. Vermischt man Chlorkalklösung mit einer Lösung von Jodkalium und fügt dann Salzsäure hinzu, so wird Jod ausgeschieden, und zwar ist die Menge des frei gewordenen Jods äquivalent dem oben als „wirksam" bezeichneten Chlor:

$$\begin{array}{r|c|c|l} 2\,(J & K) & & \\ & Cl_2 & O & Ca \\ & & 2\,(H & Cl) \\ \hline \end{array}$$
$$2\,J + 2\,Cl\,K + H_2O + Ca\,Cl_2.$$

---

1) Der käufliche Chlorkalk ist immer ein Gemenge des eigentlichen Chlorkalks ($Ca\,O\,Cl_2$) mit Kalkhydrat etc.; beim Schütteln dieser Mischung mit Wasser geht der erstere nicht vollständig in Lösung (Fresenius und F. Rose, Ann. **118.** 317). Deshalb muß man zur Analyse die trübe Lösung benützen.

2) Lunge, Hdb. d. Sodaindustrie. 2. Aufl. III. 381.

3) Bunsen, Ann. **86.** 265. — Modifiziert von Wagner, Dingl. **154.** 146. — S. auch Winkler, Dingl. **198.** 143. — Biltz, Z. **13.** 124. — Gasometr. Bestg. mittelst Wasserstoffsuperoxyd: Lunge, B. **19.** 868. (Vergl. S. 140.)

Der Chlorkalk kann aber auch etwas Chlorat, $(ClO_3)_2Ca$, enthalten; dieses liefert mit ClH ebenfalls Chlor: $(ClO_3)_2Ca \rightarrow ClO_3H$; $5\,ClO_3H + ClH = 6\,Cl + 3\,H_2O$, folglich mit Jodkalium auch die äquiv. Menge von Jod; deshalb wird die jodometrische Methode zumeist einen etwas höheren „Chlorwert" ergeben als die obige oxydimetrische.

Das ausgeschiedene Jod wird mittelst Natriumthiosulfat bestimmt.

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Natriumthiosulfat (24,8 g kryst. Salz im Liter s. S. 113). 100 ccm dieser Lösung entsprechen 1,27 g J oder 0,3545 g Cl.

c) Ausführung. Man verreibt 10 g (im Wägeglase gewogenen) Chlorkalk mit Wasser, verdünnt auf 1 Liter, nimmt von der trüben (s. oben) Flüssigkeit 100 ccm (= 1 g Chlorkalk) heraus, setzt dazu 25 ccm einer 10prozentigen Jodkaliumlösung und dann etwas überschüssige verdünnte Salzsäure. Zu der braunroten Flüssigkeit läßt man in der Kälte unter beständigem Umrühren die Lösung des Thiosulfats fließen, bis die Flüssigkeit gerade farblos geworden ist. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter, multipliziert mit 0,3545, gibt direkt den Prozentgehalt des Chlorkalks an in saurer Mischung wirksamem Chlor an.

Trennungen.

Trennung der unterchlorigen Säure von Metallen.

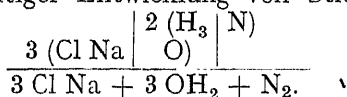
Man dampft die Lösung des unterchlorigsauren Salzes mit Salzsäure oder Schwefelsäure ein; der Rückstand enthält die Metalle als Chloride bezw. Sulfate, welche in bekannter Weise bestimmt werden.

Bestimmung von unterchlorigsauren Salzen und Chlormetallen.

Man bestimmt in einer Portion durch Maßanalyse die Menge des wirksamen Chlors und kann hieraus die Quantität des unterchlorigsauren Salzes berechnen. In

einer zweiten Portion ermittelt man die Menge des Gesamtchlors in folgender Weise:

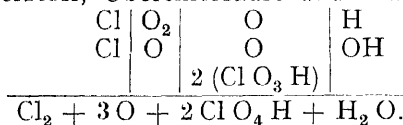
Die Substanz wird mit wäßrigem Ammoniak andauernd erwärmt, wodurch sämtliches Chlor des unterchlorigsauren Salzes in Chlormetall verwandelt wird unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoffgas:

$$\begin{array}{r|c|l} & 2\,(H_3 & N) \\ 3\,(Cl\,Na & O) & \\ \hline \end{array}$$
$$3\,Cl\,Na + 3\,OH_2 + N_2.$$

Nach vollendeter Zersetzung läßt man erkalten, säuert mit Salpetersäure an und fällt die Gesamtmenge des Chlors durch salpetersaures Silber. Die Menge des ursprünglichen Chlormetalls kann dann aus der Differenz berechnet werden.

Beispiele: Chlorkalk ($Ca\,O\,Cl_2$, gemengt mit $Ca\,(Cl\,O_3)_2$, $Ca\,(OH)_2$, $Ca\,CO_3$ etc.), Eau de Javelle ($Cl\,O\,K$ mit $Cl\,K$), Eau de Labarraque ($Cl\,O\,Na$ mit $Cl\,Na$), Varrentrapps Bleichsalz ($(Cl\,O)_2\,Zn$ mit $Ca\,SO_4$ oder $Ca\,Cl_2$) etc.

Chlorsäure ($Cl\,O_3\,H$).

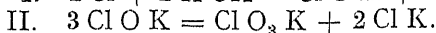
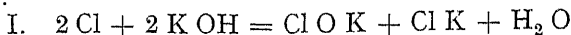
Die freie Chlorsäure ist nur in wäßriger Lösung[1]) bekannt; ihre konzentrierte Lösung ist farb- und geruchlos und stark sauer. Erwärmt man die konzentrierte Lösung über 40^0, so zersetzt sich die Chlorsäure in Chlor, Sauerstoff, Überchlorsäure und Wasser:

$$\begin{array}{r|l|c|l} Cl & O_2 & O & H \\ Cl & O & O & OH \\ & & 2\,(Cl\,O_3\,H) & \\ \hline \end{array}$$
$$Cl_2 + 3\,O + 2\,Cl\,O_4\,H + H_2\,O.$$

Die Salze der Chlorsäure (Chlorate) entstehen neben Chlormetallen, wenn man die heißen wäßrigen Lösungen der ätzenden (oder kohlensauren)

1) Dieselbe wird erhalten aus chlorsaurem Barium durch Zusatz der äquivalenten Menge von Schwefelsäure; sie läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure bis zum dicken Syrup konzentrieren.

Alkalien bezw. alkalischen Erden mit Chlorgas sättigt, z. B.

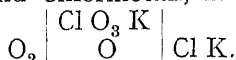
I. $2\,Cl + 2\,KOH = ClOK + ClK + H_2O$

II. $3\,ClOK = ClO_3K + 2\,ClK$.

Sie sind sämtlich in Wasser löslich; das chlorsaure Kalium ist relativ schwer löslich.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Erhitzt man ein trockenes chlorsaures Salz, so entwickelt sich Sauerstoffgas; gleichzeitig entsteht überchlorsaures Salz und Chlormetall, z. B.:

$$O_2 \left| \begin{array}{c} ClO_3K \\ O \end{array} \right| ClK.$$

Bei stärkerem Erhitzen zerfällt auch das überchlorsaure Salz in Sauerstoff und Chlormetall.

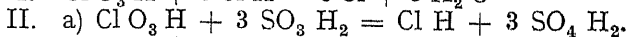
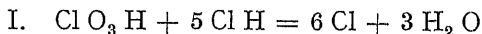
Reibt man einige Körnchen eines trockenen chlorsauren Salzes mit etwas rotem Phosphor zusammen, so erfolgt eine explosionsartige Verbrennung des letzteren.

Beim Erhitzen von chlorsauren Salzen mit Schwefel, Schwefelantimon oder Kohle tritt Verpuffung ein. (Vorsicht! Anwendung von kleinen Mengen.)

auf nassem Wege (Versuchslösung ClO_3K):

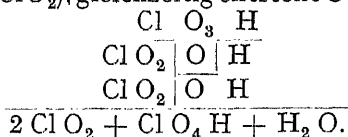
Verdünnte Säuren machen aus chlorsauren Salzen Chlorsäure frei, deren Lösung blaues Lackmuspapier zuerst rötet, nach einiger Zeit aber bleicht. Das Bleichen erfolgt rasch, wenn man die Lösung des chlorsauren Salzes mit verdünnter Salzsäure erwärmt (I), oder nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit wenig schwefliger Säure versetzt (II); in beiden Fällen entsteht nämlich freies Chlor, bei I direkt, bei II unter Auftreten von Salzsäure als Zwischenprodukt:

I. $ClO_3H + 5\,ClH = 6\,Cl + 3\,H_2O$

II. a) $ClO_3H + 3\,SO_3H_2 = ClH + 3\,SO_4H_2$.

b) wie bei I.

Solche (freies Chlor enthaltende) Lösungen entfärben selbstverständlich auch Indigolösung.

Konzentrierte Schwefelsäure wird von festem chlorsaurem Kalium [1]) dunkelgelb gefärbt durch Bildung von Chlordioxyd (ClO_2); gleichzeitig entsteht Überchlorsäure:

$$\begin{array}{l} Cl\;O_3\;H \\ Cl\;O_2\,|\,O\,|\,H \\ Cl\;O_2\,|\,O\;\;H \\ \hline 2\,Cl\,O_2 + Cl\,O_4\,H + H_2\,O. \end{array}$$

Beim schwachen Erwärmen entweicht das Chlordioxyd als äußerst explosibles Gas.

Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen der chlorsauren Salze keinen Niederschlag. Fügt man dagegen zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung des chlorsauren Kaliums wenig schweflige Säure, so fällt weißes, käsiges Chlorsilber aus, weil das chlorsaure Salz durch die schweflige Säure zu Chlormetall reduziert worden ist. [2])

Ferrosulfat reduziert beim Kochen Alkalichlorat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung zu Chlorid unter Bildung eines Niederschlages von basischem Ferrisulfat.

Zinkstaub. Kocht man die neutrale oder mit Essigsäure angesäuerte Lösung eines chlorsauren Salzes mit Zinkstaub, so entsteht Chlormetall, nachweisbar durch Silbernitrat.

Schwefelsaures Diphenylamin wird durch Spuren von chlorsauren Salzen intensiv blau gefärbt. (Vgl. S. 329). [3])

1) Wegen der explosiven Eigenschaften des entstehenden Produktes dürfen nur minimale Mengen von chlorsaurem Salz genommen werden.

2) Diese Reaktion benützt man, um chlorsaures Salz neben Chlormetall nachzuweisen: Man versetzt die Lösung mit überschüssigem Silbernitrat, filtriert vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab und fügt zum Filtrate einige Tropfen schwefliger Säure. War chlorsaures Salz vorhanden, so entsteht abermals ein Niederschlag von Chlorsilber.

3) S. hiezu Laar, B. **15.** 2086.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Chlorsilber (Cl Ag). Man reduziert das chlorsaure Salz nach einer der folgenden Methoden zu Chlormetall und fällt dann das Chlor nach S. 421 durch Silbernitrat.

Reduktion durch Eisenoxydulsalz:

Man löst ca. 0,3 g des chlorsauren Salzes in 100 ccm Wasser, setzt eine genügende Menge 10proz. Eisenvitriollösung hinzu, kocht die Mischung eine Viertelstunde und fügt zu der völlig erkalteten Mischung tropfenweise Salpetersäure, bis der basische Eisenniederschlag gelöst ist. Hierauf wird das Chlor durch salpetersaures Silber ausgefällt.[1])

Reduktion durch Zinkstaub:

Die Lösung des chlorsauren Salzes wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit überschüssigem Zinkstaub 1—2 Stunden lang gekocht. Hierauf filtriert man, wäscht den ungelöschten Rückstand mit kochendem Wasser aus, säuert das erkaltete Filtrat mit Salpetersäure an und fällt das Chlor durch Silbernitrat.[2])

Massanalytische Bestimmung.[3])

Oxydation von Eisenchlorür durch chlorsaures Salz und Bestimmung des gebildeten Eisenchlorids durch Zinnchlorür.

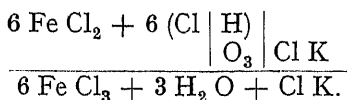
a) Prinzip. Erhitzt man Eisenchlorür bei Gegenwart von freier Salzsäure mit chlorsaurem Salz, so werden durch 1 Mol. des letzteren 6 Mol. Eisenchlorür in Chlorid verwandelt:

---

1) Becker, Rep. **1.** 377.

2) Fleißner, M. f. Ch. **1.** 313. — S. auch Becker l. c. und Z. **28.** 621. — Reduktion durch Hydroxylaminsulfat: Jannasch u. Jahn, B. **38.** 1586.

3) Außer den hier angeführten Methoden s. noch Toussaint, Ann. **137.** 114. – Dreyfuss, Bull. (2) **36.** 202.

$$\begin{array}{l} 6\,\mathrm{Fe\,Cl_2} + 6\,(\mathrm{Cl}\,|\,\mathrm{H})\,| \\ \qquad\qquad\qquad\;\;|\,\mathrm{O_3}\,|\,\mathrm{Cl\,K} \\ \hline 6\,\mathrm{Fe\,Cl_3} + 3\,\mathrm{H_2\,O} + \mathrm{Cl\,K}. \end{array}$$

Die Menge des gebildeten Eisenchlorids, bestimmt durch Zinnchlorür, kann demnach als Maß für die Menge des chlorsauren Salzes benützt werden.

b) Maßflüssigkeiten. Zinnchlorür und Jodlösung nach S. 153.

c) Indikator: Stärkelösung. (S. S. 115.)

d) Ausführung. Die Bestimmung wird ebenso ausgeführt wie die entsprechende Salpetersäurebestimmung. (Methode von Pelouze, S. 333.)

Jodometrische Bestimmung.

a) Prinzip. Erwärmt man ein chlorsaures Salz mit konzentrierter Salzsäure, so werden durch je 1 Mol. Chlorsäure 6 At. Chlor frei gemacht. (S. S. 434.) Als Maß für das entwickelte Chlor dient die äquivalente Menge Jod, welche dasselbe aus Jodkalium auszutreiben vermag.

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Natriumthiosulfat. (S. 113.)

c) Indikator: Stärkelösung. (S. S. 115.)

d) Ausführung. Wie die analoge Analyse der Chromate (S. 114) oder des Braunsteins (S. 137). Selbstverständlich dürfen neben Chlorsäure nicht noch andere Substanzen zugegen sein, welche ebenfalls aus Salzsäure Chlor entwickeln, wie Salpetersäure, Jodsäure, unterchlorige Säure etc.

Trennungen.

Trennung der Chlorsäure von den Metallen.

Man erhitzt die Chlorate im Kolben mit 10-proz. Salzsäure bis zum Aufhören der Chlorentwicklung, dampft dann ein und verwandelt so die Metalle in Chloride, welche in bekannter Weise getrennt und bestimmt werden.

Trennung der Chlorsäure von anderen Säuren.

Chlorsaures Salz und Chlormetall.[1] 1) Man versetzt die neutrale Lösung mit Silbernitrat, filtriert vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab, fügt zum Filtrate zuerst schweflige Säure in mäßigem Überschusse, dann verdünnte Salpetersäure, erwärmt und filtriert vom neuerdings entstandenen Niederschlag. Der letztere enthält das Chlor des chlorsauren Salzes, der zuerst entstandene das Chlor des Chlormetalls.

2) Enthält das Chlormetall als Basis eine alkalische Erde oder ein schweres Metall, so kann man das Chlormetall von dem chlorsauren Salz ebenso trennen, wie von einem salpetersauren Salze, s. S. 425 (2). Im Filtrate kann die Chlorsäure nach einer der beschriebenen Methoden bestimmt werden.

Chlorsaures und schwefelsaures oder phosphorsaures Salz. Man bestimmt in einer Portion die Chlorsäure durch Maßanalyse, in einer zweiten die Schwefelsäure durch Chlorbarium oder die Phosphorsäure durch Magnesiamischung, nachdem man vorher durch Erhitzen mit Salzsäure die Chlorsäure zerstört hat.

B e i s p i e l e: Chlorsaures Kalium ($Cl\,O_3\,K$), chlorsaures Natrium ($Cl\,O_3\,Na$), chlorsaures Barium ($(Cl\,O_3)_2\,Ba$), Zündmasse der schwedischen Zündhölzchen (chlorsaures Kalium, doppeltchromsaures Kalium, Glaspulver, Gummi etc.), Feuerwerkssätze (meist Gemenge von chlorsaurem Kalium mit leicht oxydierbaren Körpern wie Kohle, Schwefel, oder mit Körpern, welche charakteristische Flammenfärbungen geben, wie Barium-, Strontium-, Kupfersalze usw.).[2]

---

1) Bestimmung von chlorsaurem Salz neben unterchlorigsaurem (speziell im Chlorkalk): Dreyfuß, Bull. (2) **36.** 202. — Fresenius, Z. **34.** 434. — Ditz u. Knöpfelmacher, Z. ang. **1899.** 1217. — Ditz, Ztg. **25.** 727.

2) S. hierüber Muspratt, Hdb. der techn. Chemie. 3. Aufl. VII. 2342.

Überchlorsäure ($Cl\,O_4\,H$).

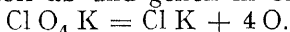
Die Überchlorsäure ($Cl\,O_4\,H$) bildet im wasserfreien Zustande eine farblose, höchst ätzende, rauchende Flüssigkeit vom spez. Gewichte 1,764 (bei 22^0),[1]) welche sehr unbeständig und explosiv ist, während ihre wäßrige Lösung sich sehr beständig erweist, nicht bleichend und auf schweflige Säure und Schwefelwasserstoff nicht oxydierend wirkt.

Salze der Überchlorsäure (Perchlorate) entstehen neben Chlormetallen beim Erhitzen der betreffenden chlorsauren Salze (s. S. 434); sie sind mit Ausnahme des überchlorsauren Kaliums in Wasser leicht löslich.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Die überchlorsauren Salze geben beim starken Glühen Sauerstoff ab und gehen in Chlormetall über:

$$Cl\,O_4\,K = Cl\,K + 4\,O.$$

Beim Erhitzen von überchlorsauren Salzen mit leicht oxydierbaren Stoffen wie Schwefel, Kohle usw. tritt Verpuffung ein;

auf nassem Wege:

Salzsäure zersetzt die Überchlorsäure nicht. Auch beim Erwärmen entwickelt sich kein Chlorgas. (Unterschied von Chlorsäure; s. S. 434.)

Salpetersaures Kalium fällt aus konzentrierter Lösung der Überchlorsäure oder ihrer Salze weißes, krystallinisches überchlorsaures Kalium ($Cl\,O_4\,K$), löslich bei 0^0 in 142,9 T., bei 50^0 in 15,5 T. und bei 100^0 in 5 T. Wasser, fast unlöslich in starkem Weingeist.

Rubidiumchlorid liefert mit Überchlorsäure oder deren Alkalisalzen bei langsamer Verdunstung charakteristisch geformte (rhombische) Krystalle (beiderseits zu-

1) Vorländer u. v. Schilling, Ann. **310.** 369.

gespitzte Rechtecke oder schief abgeschnittene, häufig unter sich verwachsene Stäbchen) von Rubidiumperchlorat $Cl O_4 Rb$. Dieselben sind isomorph mit Kaliumpermanganat $Mn O_4 K$ und krystallisieren deshalb leicht mit letzerem zusammen: sie färben sich bei der Ausscheidung aus permanganathaltiger Lösung rot. Dieses Verhalten kann dazu dienen, Perchlorat in Salpeter nachzuweisen: Man bringt einige Tropfen der konzentrierten Lösung auf ein Objektglas, färbt die Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat schwach rot, erhitzt über einer kleinen Flamme, bis am Rande die Krystallisation beginnt und beobachtet dann das Fortschreiten der letzteren unter dem Mikroskope.[1]

Salpetersaures Silber: kein Niederschlag (Unterschied von Chlormetall).

Zinkstaub sowie **Ferrosulfat** reduzieren die Überchlorsäure nicht (Unterschied von Chlorsäure; s. S. 435).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Überchlorsaures Kalium ($Cl O_4 K$).

Überchlorsaures Kalium ($Cl O_4 K$). Man versetzt die Lösung der Überchlorsäure oder des überchlorsauren Salzes mit überschüssigem essigsaurem Kalium[2] und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand wäscht man mit absolutem Alkohol aus, wodurch die vorhandenen essigsauren Salze gelöst werden, sammelt ihn auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° und wägt.[3]

---

1) Behrens, Mikrochem. Analyse. — van Breukeleveen, Rec. **17.** 94. — H. Fresenius und Bayerlein, Z. **37.** 503.

2) Essigsaures Kalium ist in Alkohol leicht löslich, der Überschuß an Reagens also durch dieses Lösungsmittel wieder entfernbar.

3) Rose, anal. Ch. 6. Aufl. II. 615. — Roscoe, Ann. **121.** 346. — Wägungsform Cl Ag (nach Reduktion durch Schmelzen mit Eisen):

Trennung der Überchlorsäure von den Metallen.

Man benützt hiezu entweder die Abscheidung der Überchlorsäure als überchlorsaures Kalium (s. oben) oder man zersetzt das überchlorsaure Salz durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und erhält so die Metalle als Sulfate.

Brom. Br.

(At. G. 79,96.)

Das Brom findet sich in der Natur hauptsächlich als Bromnatrium oder Brommagnesium im Meerwasser, in vielen Salzquellen und in den Mutterlaugen der Staßfurter Abraumsalze. Durch Behandlung der Staßfurter Mutterlaugen mit Chlorgas, oder durch Destillation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure (oder auch durch Elektrolyse) erhält man das Brom als dunkelbraunrote Flüssigkeit, welche bei 15° das spez. Gewicht 3,15 hat, einen äußerst unangenehmen Geruch besitzt und im höchsten Grade ätzend wirkt.

Das Brom verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; sein Siedepunkt liegt bei 63° (für 760 mm).

In Wasser ist das Brom schwer löslich: 1 T. löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 27 T. Wasser. Eine solche Lösung, Bromwasser genannt, verliert an der Luft, namentlich beim Erwärmen, Brom; setzt man sie dem direkten Sonnenlichte aus, so entsteht Bromwasserstoffsäure und Sauerstoffgas: $Br_2 + H_2O = 2\,BrH + O$.

Das Bromwasser ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Aus Jodkalium scheidet es die äquivalente Menge von

Hönig, Ztg. **27.** 32. — Reduktion durch Erhitzen mit ($ClNH_4$ + Pt): Treadwell, quantit. Analyse **1907.** 351. — Bestimmung des Perchlorats in Salpeter: Förster, Ztg. **22.** 357. — Blattner u. Brasseur, ibid 589. **24.** 767. 793. — Mennicke, Landw. **50.** 230. — Ahrens u. Hett, Z. öffentl. Ch. **1898.** 445. — Grimm, Ztg. **25.** R. 275. — Dupré, C.-Bl. **1902.** II. 477. — Tschenobajeff, Ztg. **29.** 442.

Jod aus und man kann deshalb den Gehalt des Bromwassers an freiem Brom genau in derselben Weise bestimmen, wie dies S. 418 für die Bestimmung des Chlors im Chlorwasser beschrieben wurde.

In weit größerer Menge als von reinem Wasser wird das Brom von konzentrierter Salzsäure (s. S. 363), Bromwasserstoffsäure und konzentrierten Lösungen der Brommetalle aufgenommen. Auch Äther und Alkohol lösen eine ziemliche Menge von Brom mit brauner Farbe auf, werden aber durch dasselbe allmählich in bromsubstituierte Verbindungen verwandelt oder oxydiert unter Bildung von Bromwasserstoff. In Schwefelkohlenstoff ist das Brom in allen Verhältnissen löslich.

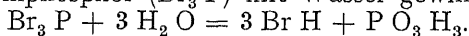
Von den Verbindungen des Broms sind für die chemische Analyse von Wichtigkeit:

Bromwasserstoffsäure ($Br\,H$) }
Bromsäure ($Br\,O_3\,H$) } und deren Salze.

Die unterbromige Säure ($Br\,O\,H$) ist von untergeordneter Bedeutung und soll deshalb nur anhangsweise besprochen werden.

Bromwasserstoffsäure ($Br\,H$).

Bromwasserstoffsäure kann man durch Zersetzung von Bromphosphor ($Br_3\,P$) mit Wasser gewinnen:[1])

$$Br_3\,P + 3\,H_2\,O = 3\,Br\,H + P\,O_3\,H_3.$$

Sie ist ein farbloses, stark saures Gas vom spez. Gewichte 2,7, das an der Luft Nebel bildet und von Wasser sehr stark absorbiert wird. Bei 0^0 gesättigte wäßrige Bromwasserstoffsäure enthält ca. 80% $Br\,H$ und hat das spez. Gewicht 1,78. Sie ist farblos, stark sauer, raucht an der Luft und wird durch den Sauerstoff der Luft nicht zersetzt, wie dies bei der Jodwasserstoffsäure der Fall ist. Beim Erhitzen verhält sich

---

1) Bromwasserstoff kann nicht (analog der Salzsäure) aus Bromnatrium durch Schwefelsäure dargestellt werden, da er selbst durch konz. Schwefelsäure zersetzt wird. — Darstellung s. auch: Crismer, B. **17.** 649.

wäßrige Bromwasserstoffsäure ähnlich wie die Salzsäure: die konzentrierte Säure gibt zuerst Bromwasserstoff, die verdünnte zuerst Wasser ab, bis in beiden Fällen eine Säure vom Siedepunkt 126° und 48% Gehalt an Bromwasserstoff zurückbleibt.

Die Salze der Bromwasserstoffsäure, die Brommetalle, sind isomorph mit den entsprechenden Chlormetallen; die Mehrzahl derselben ist löslich in Wasser.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Brommetalle, mit einer kupferoxydhaltigen Phosphorsalzperle in der äußeren Lötrohrflamme erhitzt, färben letztere blau mit grünem Rande (vgl. S. 420);

auf nassem Wege (Versuchslösung Br K oder Br Na):

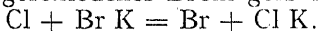
Salpetersaures Silber: selbst bei großer Verdünnung gelblich weißer, käsiger Niederschlag von Bromsilber (Br Ag), unlöslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure, sehr schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Cyankalium und in Natriumthiosulfat.

Versetzt man die Lösung eines Gemisches von Brom- und Chlormetall mit einer zur vollständigen Ausfällung beider Halogene unzureichenden Menge von Silbernitrat, so enthält der entstandene Niederschlag alles Brom, aber nur einen Teil des Chlors. Man benützt dieses Verhalten, um bei Gegenwart von sehr viel Chlor neben wenig Brom letzteres von der Hauptmasse des Chlors zu trennen.

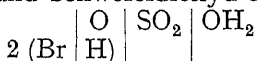
Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt gelblich weißes, käsiges Quecksilberbromür (Hg_2 Br_2), unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

Essigsaures Blei: weißer krystallinischer Niederschlag von Bromblei (Pb Br_2), schwer löslich in kaltem, leicht löslich dagegen in kochendem Wasser.

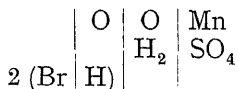
Chlorwasser. Setzt man zu der Lösung eines Brommetalls wenig Chlorwasser, so färbt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Brom gelb bis braunrot:

$$Cl + Br\,K = Br + Cl\,K.$$

Schüttelt man die gefärbte Flüssigkeit mit Äther, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so geht das freie Brom in diese Lösungsmittel über und färbt dieselben braunrot. Auf Zusatz von überschüssigem Chlorwasser verschwindet diese Färbung wieder, da sich Chlorbrom bildet.

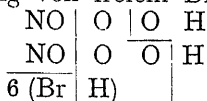
Konzentrierte Schwefelsäure. Übergießt man ein trockenes Brommetall mit konz. Schwefelsäure, so entwickelt sich zuerst unter Aufschäumen Bromwasserstoffgas (Br H); gleich darauf färbt sich aber die Mischung braunrot und es tritt eine lebhafte Entwicklung von Bromdämpfen und Schwefeldioxyd ein:

$$\begin{array}{r|l|l|l} & O & SO_2 & OH_2 \\ 2\,(Br & H) & & \end{array}$$

Die gleiche Reaktion findet auch statt, wenn man k o n z e n t r i e r t e L ö s u n g e n von Brommetallen mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt.

Manganhyperoxyd und Schwefelsäure entwickeln aus Brommetallen beim Erwärmen ebenfalls rote Bromdämpfe:

$$\begin{array}{r|l|l|l} & O & O & Mn \\ & & H_2 & SO_4 \\ 2\,(Br & H) & & \end{array}$$

Hält man in die Dämpfe einen mit Stärkekleister befeuchteten Glasstab, so färbt sich der Stärkekleister gelb.

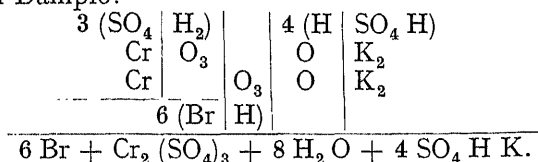
Konzentrierte Salpetersäure: beim Erwärmen ebenfalls Entwicklung von freiem Brom:

$$\begin{array}{r|l|l|l} NO & O & O & H \\ NO & O & O & H \\ \hline 6\,(Br & H) & & \end{array}$$

Salpetrige Säure (salpetrigsaures Kalium und verdünnte Schwefelsäure) scheidet aus Brommetallen k e i n Brom ab. (Unterschied von Jodmetall.)

Chromsaures Kalium und Schwefelsäure. Erhitzt man festes Brommetall mit chromsaurem Kalium und

konz. Schwefelsäure, so entwickeln sich braunrote Brom-Dämpfe:

$$
\begin{array}{r|l|l|c|l}
3\,(SO_4 & H_2) & & 4\,(H & SO_4\,H) \\
Cr & O_3 & & O & K_2 \\
Cr & & O_3 & O & K_2 \\
\hline
6\,(Br & H) & & & \\
\hline
\end{array}
$$

$$6\,Br + Cr_2\,(SO_4)_3 + 8\,H_2O + 4\,SO_4\,H\,K.$$

Leitet man die Dämpfe in verdünntes Ammoniak, so erhält man eine farblose Lösung (Bildung von Bromammonium und unterbromigsaurem oder bromsaurem Salz; Unterschied von Chlormetall, s. S. 421).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Bromsilber (Br Ag). Die Lösung der Bromwasserstoffsäure oder des Brommetalls wird zuerst mit überschüssigem Silbernitrat, dann mit verdünnter Salpetersäure versetzt und unter fleißigem Umschütteln zum Kochen erhitzt. Sobald sich der Niederschlag zusammengeballt hat und die überstehende Flüssigkeit völlig klar geworden ist, dekantiert man dieselbe durch ein Filter, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn hier mit kaltem Wasser völlig aus und trocknet denselben. Hierauf erhitzt man ihn, vom Filter möglichst getrennt, in einem gewogenen Porzellantiegel, bis er gerade geschmolzen ist, läßt erkalten und wägt. Das Filter verbrennt man für sich in einem gewogenen Tiegel, den Rückstand erwärmt man mit Salpetersäure, fügt einige Tropfen Bromwasserstoffsäure hinzu, verdampft, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des Rückstandes, vermindert um die Menge der Filterasche, ist der Hauptmenge des Bromsilbers zuzuzählen.[1])

1) Für die Bestimmung von Bromwasserstoff neben freiem Brom gilt das, was S. 422 über die Bestimmung von Chlorwasserstoff neben freiem Chlor gesagt wurde.

Massanalytische Bestimmung.

Bestimmung durch Silbernitrat.

a) Prinzip. Aus den Lösungen der Bromwasserstoffsäure und der Brommetalle wird durch Silbernitrat alles Brom als Bromsilber (Br Ag) gefällt.

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Silberlösung (S. 422).

c) Indikator: Neutrales chromsaures Kalium ($Cr O_4 K_2$), welches mit Silbernitrat einen bleibenden roten Niederschlag von chromsaurem Silber ($Cr O_4 Ag_2$) liefert, sobald alles Brom gefällt ist.

d) Ausführung. Die Titration wird in völlig neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur in gleicher Weise ausgeführt wie die analoge Chlorbestimmung S. 422.

Bestimmung durch Silbernitrat und Rhodanammonium.[1]

a) Prinzip. Man fällt das Brom durch überschüssige Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte und bestimmt den Überschuß der letzteren durch Titration mit Rhodanammonium (Restanalyse).

b) Maßflüssigkeiten. $\frac{1}{10}$-n-Silberlösung und $\frac{1}{10}$-n-Rhodanammoniumlösung, S. 423.

c) Indikator: Eisenoxydsulfat.

d) Ausführung. Die verdünnte Lösung des Brommetalls wird mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung des Indikators und mit etwas Salpetersäure versetzt und durch Zusatz einiger Tropfen der Rhodanlösung stark rot gefärbt. Man läßt dann aus der Bürette die Silberlösung zufließen bis zur völligen Entfärbung und beendet die Titration wieder mit Rhodanlösung, von welcher man soviel zugibt, daß die Flüssigkeit eine deutliche, beim Schütteln nicht verschwindende, übrigens möglichst schwache lichtbräunliche Färbung angenommen hat. Die Anzahl der

---

1) Vollhard, Ann. **190.** 31.

Kubikzentimeter zugesetzter Silberlösung, vermindert um die der verbrauchten Rhodanlösung, multipliziert mit 0,007996, ergibt die Gewichtsmenge des gesuchten Broms.

Die oben angeführten maßanalytischen Methoden zur Bestimmung des Broms sind selbstverständlich nur anwendbar bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff oder Chlormetallen. Sind letztere zugegen (wie dies z. B. bei der Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vom Kochsalz aus Meerwasser, Abraumsalzen usw. der Fall ist), so sind die unter den Trennungen angegebenen Methoden zu benützen.

Trennungen.

Trennung des Broms von den Metallen.

Bei der Analyse von Brommetallen, welche in Wasser oder in verdünnter Salpetersäure[1]) löslich sind, fällt man zuerst das Brom durch Silbernitrat, hierauf im Filtrate das überschüssige Silber durch Salzsäure und bestimmt schließlich die Metalle nach bekannten Methoden.

Die in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen Brommetalle zerlegt man zunächst durch ätzende oder kohlensaure Alkalien. So wird z. B. das Bromsilber durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium in lösliches Bromnatrium und in unlösliches metallisches Silber verwandelt, während das Quecksilberbromür[2]) durch Digestion mit Kali- oder Natronlauge in lösliches Bromalkali und in unlösliches Quecksilberoxyd zerlegt wird.

Soll das Brom aus den Brommetallen einfach entfernt werden, so kann man dies in den meisten Fällen dadurch erreichen, daß man das Bromid in

---

1) Die Auflösung in Salpetersäure muß bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen, da beim Erwärmen Brom frei wird und teilweise entweicht.

2) Betr. $HgBr_2$ s. Kohn, Z. anorg. **59**. 271.

einer Porzellanschale mit konz. Schwefelsäure erhitzt, bis sich keine Dämpfe von Brom und Schwefeldioxyd mehr entwickeln. Die Metalle sind im Rückstande als Sulfate enthalten.

Trennung der Bromwasserstoffsäure von anderen Säuren.

Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure.

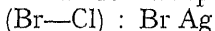
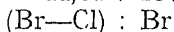
Beide Bestandteile werden in der Regel auf indirektem[1]) Wege nach folgenden Methoden bestimmt:

1) Man fällt Brom und Chlor zusammen vollständig durch Silbernitrat aus, spritzt den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser vom Filter in eine Porzellanschale, wäscht das Filter mit heißem Ammoniak aus, verdunstet diese ammoniakalische Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel und fügt zum Rückstande die Hauptmenge des Niederschlages hinzu. Nun verdampft man zur Trockne, erhitzt das Gemenge der Silbersalze bis zum beginnenden Schmelzen, läßt erkalten und wägt. Hierauf bringt man einen Teil des Gemenges in eine gewogene Kugelröhre, wägt diese mit ihrem Inhalte, erhitzt letzteren zum Schmelzen und leitet einige Zeit trockenes Chlorgas darüber, um auch das Bromsilber in Chlorsilber zu verwandeln. Nach dem Erkalten hält man die Röhre kurze Zeit schief, um das in ihr enthaltene Chlorgas durch Luft zu verdrängen, und wägt sie zurück: ihr Gewicht muß geringer geworden sein, da das Atomgewicht des Chlors kleiner ist, als dasjenige des Broms. Zur Kontrolle läßt man nochmals durch die erhitzte Röhre Chlorgas streichen und überzeugt sich, ob hiebei keine weitere Gewichtsabnahme mehr stattfindet.[2])

---

1) Betreffs der Methoden für die direkte Bestimmung der Halogene nebeneinander, s insbesondere Figuier, J. pr. **54.** 293. — Reimann, Ann. **115.** 140. — Vortmann, M. f. Ch. **3.** 510 — Berglund, Z. **24.** 184 u. 196. — Blau, M. f. Ch. **17.** 547. — Vortmann, Z. **25.** 172. — Jannasch, Z. anorg. **1.** 144. 245. **5.** 8. **15.** 66. B. **39.** 3655. — Weszelszky, Z. **39.** 81.

2) Rose, Analyt. Ch 6. Aufl. II. 619.

Betrug das ursprüngliche Gemenge von Chlor- und Bromsilber a g und der Gewichtsverlust (vom Teil aufs Ganze berechnet) b g, so finden wir die Menge (x) des Bromsilbers oder auch direkt die Menge (y) des gesuchten Broms aus den Proportionen:

$$(Br—Cl) : Br\,Ag$$
$$44{,}51 : 187{,}89 = b : x$$
$$(Br—Cl) : Br$$
$$44{,}51 : 79{,}96 = b : y$$

Die Menge des Chlorsilbers beträgt dann (a—x) g, woraus die Menge des Chlors leicht berechnet werden kann.

2) Chlor und Brom werden zusammen durch salpetersaures Silber abgeschieden. Man bestimmt, wie bei der vorhergehenden Methode, das Gewicht (a) des Gemenges von Chlor- und Bromsilber, reduziert hierauf dasselbe durch Erhitzen im Wasserstoffstrome[1]) zu metallischem Silber und wägt letzteres. Berechnet man nun, wieviel Chlorsilber dem erhaltenen Metall entsprechen würde, und subtrahiert die gefundene Zahl von a, so ist die Differenz gleich dem oben mit b bezeichneten Gewichtsverluste, so daß die gesuchten Größen in gleicher Weise wie oben berechnet werden können.

Beispiel. Es soll ein Gemenge von Bromkalium und Chlorkalium analysiert werden. 0,6 g Substanz liefern 1,043 g Silberniederschlag (Chlorsilber und Bromsilber).

1,021 g von diesem Gemenge erleiden beim Erhitzen im Chlorgasstrome einen Gewichtsverlust von 0,117 g; folglich entspricht dem Gesamtniederschlage ein Gewichtsverlust von 0,1195 g. Aus der Proportion:

$$44{,}51 : 79{,}96 = 0{,}1195 : y$$
$$y = 0{,}2147$$

folgt dann, daß die Substanz 0,2147 g oder 35,78 % Brom enthielt, während die Proportion:

$$44{,}51 : 187{,}89 = 0{,}1195 : x$$
$$x = 0{,}5045$$

1) Kinnicutt (Z. **22.** 257) empfiehlt die Anwendung des galvanischen Stromes zu dieser Reduktion — S. hiezu Whitfield, Z. **26.** 736.

das Resultat ergibt, daß der [illegible] g Bromsilber und folglich (1,043—0,504[illegible]) [illegible] enthielt, welch' letzterem 0,1331 g Chlor entsprechen. In der analysierten Substanz waren demnach 22,19% Chlor vorhanden.

Wurde dagegen der Silberniederschlag mit Wasserstoffgas reduziert und dabei 0,695 g metallisches Silber erhalten, so finden wir durch die Proportion:

$$\mathrm{Ag} : \mathrm{Cl\,Ag}$$
$$107{,}93 : 143{,}38 = 0{,}695 : x_1$$
$$x_1 = 0{,}9231$$

daß dem gefundenen metallischen Silber 0,9231 g Chlorsilber entsprechen würden; folglich beträgt der Gewichtsverlust, welchen der Silberniederschlag bei der Überführung in Chlorsilber erleiden würde (1,043—0,9231) = 0,1199 g. Die weitere Berechnung ist dann die gleiche wie im obigen Falle.

Diese indirekten Bestimmungsmethoden sind jedoch (wie alle ähnlichen) in der oben beschriebenen Form nur dann anwendbar, wenn die Menge des Broms gegenüber derjenigen des Chlors eine erhebliche ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so muß man zuerst das gesamte Brom in Gemeinschaft mit wenig Chlor von der Hauptmasse des Chlors abscheiden.

Abscheidung des Broms von der Hauptmasse des Chlors.

1) Man benützt die zuerst von Fehling[1]) mitgeteilte Tatsache, daß bei unvollständiger Fällung durch Silbernitrat mit den ersten Anteilen des Chlorsilbers sämtliches Bromsilber ausfällt. Die Lösung wird in der Kälte mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von Silbernitrat versetzt und unter fleißigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Je nach dem gegenseitigen Verhältnisse von Brom zu Chlor, welches in der Regel annähernd bekannt ist, nimmt man eine größere oder kleinere Menge Silberlösung. Fehling gibt hiefür folgende Vorschrift:

---

1) J. pr. **45.** 275. — S. hiezu Küster, Z. anorg. **19.** 81.

Br : Cl		
1 : 1000	$^1/_5$	der zur vollständigen Fällung nötigen Silberlösung.
1 : 10000	$^1/_{10}$	
1 : 50000	$^1/_{30}$	
1 : 100000	$^1/_{60}$	

Der Niederschlag muß sehr sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen werden; hierauf trocknet, schmilzt und wägt man ihn. Durch darauffolgendes Erhitzen im Chlorgasstrome verwandelt man denselben in Chlorsilber, bestimmt den Gewichtsverlust und kann hieraus nach S. 449 die Menge des Broms berechnen.

Um das Chlor zu bestimmen, muß man eine zweite Portion vollständig durch Silbernitrat fällen, den erhaltenen Niederschlag wägen und die Menge des Chlors aus der Differenz berechnen.

2) Verwendet man zu der oben besprochenen unvollständigen Fällung nach dem Vorschlage von Mohr [1]) eine Silbernitratlösung, deren Silbergehalt bekannt ist, so kann die Menge des Broms sofort nach S. 449 berechnet werden, sobald man das Gewicht des Silberniederschlages bestimmt hat.

Man wägt in diesem Falle die den oben angegebenen Verhältnissen entsprechende Menge chemisch reinen Silbers genau ab, löst es in Salpetersäure und fügt die ganze Lösung zu der bromhaltigen Flüssigkeit. Der entstandene Niederschlag wird nach S. 448 in wägbare Form gebracht und die Berechnung wie dort ausgeführt.

3) Man zieht die trockene, fein zerriebene Salzmasse [2]) mit heißem, starkem Alkohol aus, wodurch

1) Ann. 93. 76.

2) Soll dieses Verfahren bei der Analyse einer Salzsole benützt werden, so muß man dieselbe vor dem Eindampfen mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzen, da sonst beim Verdampfen aus dem v[illegible] Bromwasserstoff entweichen könnte. [illegible]n die Lösung vor Zusatz des Silbernitrats angesäuert werden.

das Brommetall vollständig gelöst wird, während der größte Teil des Chlormetalls ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung verdunstet man zur Trockene; der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung nach einer der obigen Methoden mit Silbernitrat gefällt.

4) Wenn man ein Gemenge von Chlor- und Brommetallen mit Braunstein und Salzsäure in einem Destillationsapparate erhitzt, so geht zuerst sämtliches Brom und dann erst das Chlor über. Diese Tatsache kann man nach Mohr[1]) zur Abscheidung des Broms in folgender Weise benützen:

Man erhitzt die Substanz in einem Kolben mit Salzsäure und Braunstein und leitet die entweichenden Dämpfe durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre in eine weite Woulf'sche Flasche, welche etwas starkes Ammoniak enthält. In dieser bilden sich dichte weiße Nebel von Bromammonium, welche anfangs am Boden liegen nachher aber die ganze Flasche erfüllen. Aus dieser leitet man die Dämpfe in eine zweite, enghalsige Flasche, welche Wasser mit etwas Ammoniak enthält. Beide Flaschen müssen so groß sein, daß ein Entweichen von Dämpfen unmöglich ist. Sobald in der Gasleitungsröhre, welche an den Entwicklungskolben angefügt ist, nicht mehr gelbe Bromdämpfe erscheinen, lüftet man den Stopfen des Kolbens, läßt erkalten und vereinigt die in den beiden Woulf'schen Flaschen vorhandenen Flüssigkeiten. Sie enthalten sämtliches Brom neben relativ wenig Chlor.[2])

Bromwasserstoffsäure und { **Borsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure,** } s. die entsprechenden Trennungen der Chlorwasserstoffsäure S. 425.

1) Ann. **93.** 80.

2) S. auch Marchand, J. pr. **47.** 363 und besonders Jannasch, Z. anorg **1. 144.** 245. **5.** 8. **15.** 66. — B. **39.** 3655.

B e i s p i e l e: Bromkalium (Br K), Bromnatrium (Br Na), Bromsilber (Br Ag), Bromblei (Br_2 Pb), Quecksilberbromür (Br_2 Hg_2), Meerwasser (enthaltend Bromnatrium und Brommagnesium),[1]) Salzsolen, Mutterlauge von der Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium (dieselbe enthält neben Chlormagnesium 0,3—0,5% Brom als Brommagnesium) usw.

Bromsäure (Br O_3 H).

Die Bromsäure ist nur in wäßriger Lösung bekannt. Diese Lösung ist farblos, fast geruchlos und besitzt stark sauren Geschmack; sie rötet blaues Lackmuspapier zuerst und bleicht es dann nach kurzer Zeit. Bei gewöhnlichem Luftdruck läßt sie sich nicht ohne Zersetzung destillieren oder auch nur konzentrieren.

S a l z e der Bromsäure (Bromate) entstehen neben Brommetall bei der Einwirkung von Brom auf konzentrierte Lösungen der ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden (s. die analoge Bildung der Chlorate S. 434). Bromsaures Kalium und Barium sind in Wasser schwer löslich und können deshalb von den gleichzeitig entstandenen Brommetallen leicht getrennt werden.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Die bromsauren Salze geben beim Glühen für sich Sauerstoff ab; die Alkalisalze hinterlassen hiebei reines Brommetall (vgl. S. 434).

Mit leicht oxydierbaren Körpern, wie Kohle usw., erhitzt, verpuffen sie;

auf nassem Wege:

Salpetersaures Silber fällt weißes, bromsaures Silber (Br O_3 Ag), fast unlöslich in Wasser und in

---

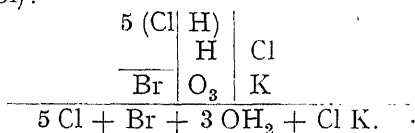
1) Nach Bibra (Ann. **77.** 90) entspricht der Bromgehalt des Stillen und Atlantischen Ozeans im Mittel 0,04 % Bromnatrium.

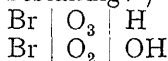
verdünnter Salpetersäure,[1]) leicht löslich in Ammoniak. Durch Salzsäure wird der Niederschlag in Chlorsilber verwandelt, während gleichzeitig Brom frei wird (s. unten).

Salpetersaures Quecksilberoxydul: weißer Niederschlag von bromsaurem Quecksilberoxydul $(Br\,O_3)_2\,Hg_2$, leicht löslich in Salzsäure. Die Lösung enthält Quecksilberchlorid, weil die freigewordene Bromsäure aus Salzsäure Chlor frei macht (s. unten).

Salpetersaures Blei erzeugt in sehr konzentrierten Lösungen der bromsauren Salze einen weißen Niederschlag von bromsaurem Blei $((Br\,O_3)_2\,Pb \cdot H_2\,O)$ [bei langsamer Abscheidung aus etwas verdünnter Lösung kleine, glänzende Krystalle].

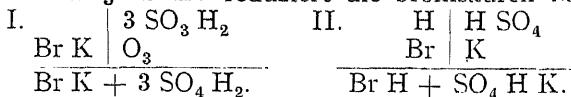
Konzentrierte Salzsäure färbt die Lösungen der freien Bromsäure oder ihrer Salze gelb; es entstehen freies Chlor und freies Brom (zum Teil auch Chlorbrom, Br Cl):

$$\begin{array}{r|c|l} 5\,(Cl & H) & \\ & H & Cl \\ \hline Br & O_3 & K \end{array}$$
$$\overline{5\,Cl + Br + 3\,OH_2 + Cl\,K.}$$

Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus festen bromsauren Salzen, sowie aus konzentrierten wäßrigen Lösungen derselben Brom-Dampf und Sauerstoffgas; die freie Bromsäure ist in konzentrierter Lösung und in der Wärme nicht beständig:[2])

$$\begin{array}{r|c|l} Br & O_3 & H \\ Br & O_2 & OH \end{array}$$

Schweflige Säure reduziert die bromsauren Salze:

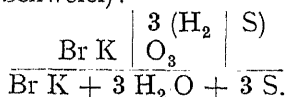
I.
$$\begin{array}{r|l} & 3\,SO_3\,H_2 \\ Br\,K & O_3 \end{array}$$
$$\overline{Br\,K + 3\,SO_4\,H_2.}$$

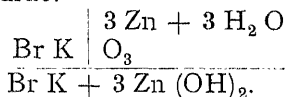
II.
$$\begin{array}{r|l} H & H\,SO_4 \\ Br & K \end{array}$$
$$\overline{Br\,H + SO_4\,H\,K.}$$

---

1) Rose, Anal. Ch. 6. Aufl. I. 731.

2) Nach Guyard (Bull. (2) **31.** 299) entwickelt auch konzentrierte Oxalsäurelösung beim Kochen aus bromsauren Salzen freies Brom.

Schwefelwasserstoff reduziert ebenfalls (unter Ausscheidung von Schwefel):

$$\begin{array}{r|l|l} & 3\,(H_2 & S) \\ Br\,K & O_3 & \\ \hline \multicolumn{3}{c}{Br\,K + 3\,H_2O + 3\,S.} \end{array}$$

Zinkstaub. Kocht man die Lösung eines bromsauren Salzes mit Zinkstaub, so entsteht Brommetall und Zinkoxydhydrat:

$$\begin{array}{r|l} & 3\,Zn + 3\,H_2O \\ Br\,K & O_3 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Br\,K + 3\,Zn\,(OH)_2.} \end{array}$$

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Bromsilber (Br Ag). Man reduziert das bromsaure Salz zu Brommetall und bestimmt in diesem das Brom nach S. 445. Die Reduktion kann bewirkt werden

1) durch Glühen des Salzes, wenn dasselbe nur Alkalimetall enthält,
2) mittelst Zinkstaub.[1]

ad 2) Reduktion durch Zinkstaub:[2]

Man kocht die neutrale Lösung eine Stunde lang mit überschüssigem Zinkstaub, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und fällt dann das Brom durch salpetersaures Silber.

Massanalytische Bestimmung.

Die Bromsäure kann maßanalytisch auf jodometrischem Wege bestimmt werden Man versetzt die Lösung des bromsauren Salzes mit überschüssigem Jodkalium, fügt Salzsäure hinzu, läßt einige Zeit stehen und titriert

1) Mittelst Hydrazinsulfat: Schlötter, Z. anorg. **38.** 184. — S. ferner Jannasch u. Jahn, B. **38.** 1576.

2) Fleißner, M. f. Ch. **1.** 313.

dann das ausgeschiedene Jod durch Natriumthiosulfat (s. S. 113). Je 6 At. freigewordenen Jods entsprechen 1 Mol. Bromsäure.[1])

Trennungen.

Trennung der Bromsäure von den Metallen.

Durch Erhitzen der bromsauren Salze mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung wird sämtliches Brom entfernt; die Metalle sind im Rückstande als Sulfate enthalten.

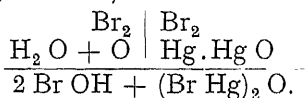
Trennung der bromsauren Salze von Brommetallen.

1) Man bestimmt in einer Portion die Menge des bromsauren Salzes auf jodometrischem Wege (s. oben); in einer zweiten Portion reduziert man das bromsaure Salz zu Brommetall und bestimmt hierauf die Gesamtmenge des Broms; die Quantität des Brommetalls ergibt sich dann aus der Differenz.

2) Nach Rose (anal. Ch. II. 624) kann man manche bromsauren Salze von den Brommetallen auch durch kohlensaures Silber trennen.

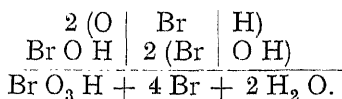
Unterbromige Säure (Br OH).

Beim Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxyd entsteht eine Lösung von unterbromiger Säure, während sich schwer lösliches Quecksilberoxybromid ausscheidet (vgl. S. 429):

$$\begin{array}{r|l} Br_2 & Br_2 \\ H_2O + O & Hg.HgO \\ \hline \multicolumn{2}{c}{2\,BrOH + (BrHg)_2O.} \end{array}$$

Die Lösung der unterbromigen Säure ist gelblich und wirkt stark bleichend. Die unterbromige Säure

1) Rose, Anal. Ch. 6. Aufl. II. 624. — S. auch Gooch u. Blake, C. Bl. 73. II. 1272.

zersetzt sich leicht (namentlich beim Erwärmen) in Bromsäure, freies Brom und Wasser:

$$\begin{array}{r|c|l} 2\,(O & Br & H) \\ Br\,O\,H & 2\,(Br & O\,H) \\ \hline \end{array}$$
$$Br\,O_3\,H + 4\,Br + 2\,H_2\,O.$$

Salze der unterbromigen Säure entstehen neben Brommetallen, wenn man Brom in *verdünnte*, *kalte* Lösungen von überschüssigen ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden einträgt. So kann man z. B. Bromkalk (analog dem Chlorkalk) darstellen. Ihre Lösungen verhalten sich gegen Reagentien ähnlich wie die unterchlorigsauren Salze (s. S. 427). Ammonsalze sowie gewisse stickstoffhaltige organische Verbindungen, wie Harnstoff, Harnsäure usw. zersetzen sie unter Entwicklung von Stickstoffgas. Hierauf gründet sich die azotometrische Bestimmung des Stickstoffs in diesen Substanzen (s. S. 61 und Stickstoffbestimmung bei Elementaranalyse).

Die unterbromige Säure kann maßanalytisch nach denselben Methoden bestimmt werden, welche für die Bestimmung der unterchlorigen Säure Anwendung finden (s. S. 430).

Jod. J.

(At. G. 126,97.)

Das Jod findet sich (wenn auch in äußerst geringer Menge) im Meerwasser als ständiger Begleiter des Broms und Chlors in Form von Jodnatrium und Jodmagnesium.[1]) Viele Seepflanzen (namentlich Fucus-Arten) assimilieren und konzentrieren die Spuren von Jod, welche im Meerwasser enthalten sind, so daß Jod aus der Asche (Kelp, Varec) dieser Seepflanzen dargestellt werden kann. Große Mengen von Jod werden

1) E. Baumann erkannte das Jod auch als normalen Bestandteil des Tierkörpers (Thyreojodin in der Schilddrüse) Z. f. physiol. Ch. **21**. 319. 481. — **22**. 1.

jetzt auch aus den Mutterlaugen des Chilesalpeters (JO_3Na enthaltend) durch Behandlung derselben mit schwefliger und salpetriger Säure gewonnen.

Das reine Jod[1]) bildet schwarzgraue, metallglänzende, rhombische Krystallblätrer vom spez. Gew. 4,94 bei 17°; es schmilzt bei 113,7°, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und verwandelt sich über 200° vollständig in prachtvoll violett gefärbte Dämpfe, welche sich bei langsamer Abkühlung zu großen glänzenden Krystallen verdichten.

Von reinem Wasser wird das Jod nur in geringer Menge aufgelöst: 1 T. Jod löst sich bei 10—12° C. in 5524 T. Wasser. Die Lösung ist bräunlich gelb gefärbt. In reichlicher Menge wird das Jod dagegen von wäßriger Jodkaliumlösung,[2]) sowie von Jodwasserstoffsäure und von Alkohol, ferner von Schwefelkohlenstoff und Chloroform aufgenommen. Während die Lösungen in den zuerst genannten Lösungsmitteln braun gefärbt sind, zeigt die Lösung in Schwefelkohlenstoff oder in Chloroform eine prachtvoll violette Farbe.[3])

Ein besonders scharfes und charakteristisches Erkennungsmittel für freies Jod ist frisch bereiteter,

---

1) Das käufliche Jod enthält häufig etwas Chlor, Brom, Cyan, diese drei gebunden an Jod, ferner geringe Mengen von Salzen und von Wasser. Für Bereitung von $\frac{1}{10}$ - n - Jodlösung, Titerstellung von Thiosulfat etc. reinigt man das käufliche Jod durch Sublimation (unter Zusatz von Jodkalium, dessen Metall Cl, Br u. CN binden soll, z. B. $ClJ + KJ = ClK + 2J$): Das Jod wird mit $\frac{1}{3}$ Gew.-Teil JK verrieben, in ein kleines [illegible] letzteres in ein Sandbad gestellt, auf den [illegible] ein teilweise mit kaltem Wasser gefüllter Rundkolben gesetzt, so daß dessen äußere Bodenwand als Kühlfläche dient, und nun das Sandbad erhitzt; am Boden des Kolbens setzt sich das sublimierte Jod als Kruste an, welche mit reinem und trockenem Glasstabe vorsichtig auf ein Uhrglas abgestoßen und dann noch mindestens 6 Stunden im (nicht eingefetteten) Exsikkator über Chlorcalcium aufbewahrt wird.

2) Tabelle für die Löslichkeit des Jods in Jodkaliumlösung: Dossios und Weith (Z. f. Ch. **12.** 379).

3) Enthält das Chloroform Alkohol, so ist auch die Lösung in Chloroform braun gefärbt.

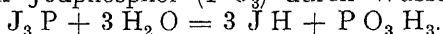
kalter Stärkekleister oder Stärkelösung, welche schon durch Spuren von Jod intensiv blau gefärbt werden. Die Färbung beruht auf der Bildung von blauer Jodstärke; sie verschwindet beim Erwärmen, tritt aber, wenn nicht zu lange erhitzt wurde, beim Erkalten wieder ein.[1] (Vgl. S. 115.)

Die Bestimmung des freien Jods wurde schon früher (S. 113) ausführlich besprochen.

Von den Verbindungen des Jods sind die Jodwasserstoffsäure, JH, und die Jodsäure, JO_3H,[2] besonders wichtig. Außer diesen ist noch bekannt eine Überjodsäure (JO_6H_5), während die Existenz einer Verbindung JOH zweifelhaft ist.[3]

Jodwasserstoffsäure (JH).

Um gasförmigen Jodwasserstoff darzustellen, zersetzt man Jodphosphor (PJ_3) durch Wasser:[4]

$$J_3P + 3H_2O = 3JH + PO_3H_3.$$

Der reine Jodwasserstoff ist ein farbloses, stark saures Gas vom spez. Gewichte 4,37, welches einen ähnlichen Geruch wie Chlorwasserstoff besitzt und wie dieser an der Luft starke Nebel bildet.

Von Wasser wird das Gas sehr reichlich absorbiert. Sättigt man Wasser von 0° mit dem Gase, so erhält man eine wäßrige Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewichte 1,99—2,0, welche an der Luft stark raucht und schon beim Erwärmen auf 40° Jodwasserstoffgas in Menge entwickelt.

Gewöhnlich stellt man die wäßrige Jodwasserstoffsäure direkt dar, indem man Schwefelwasserstoffgas auf in Wasser suspendiertes Jod einwirken läßt:

$$SH_2 + J_2 = S + 2JH.$$

1) Nachweis von Jod im käuflichen Brom: Jorissen, Z. 19. 353.

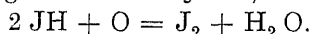
2) Nach Rosenheim u. Liebknecht (Ann. 308. 40): $J_2O_9H_2$.

3) Dieselbe dürfte nach Hartmann u. V. Meyer, (Ber. 27. 427) keine Säure, sondern eine Base sein. — Siehe auch Schwicker, Ztg. 15. 630.

4) Vergl. d. Anm. S. 442. — S. auch L. Meyer, B. 20. 3381.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das freie Jod hört jedoch auf, sobald die entstandene wäßrige Säure das spez. Gewicht 1,56 entsprechend einem Gehalte von ca. 48% JH, erreicht hat. Beim Erhitzen verhält sich die wäßrige Jodwasserstoffsäure ähnlich wie die Chlor- und Bromwasserstoffsäure: die konzentrierte Säure gibt zuerst Jodwasserstoff, die verdünnte zuerst Wasser ab, bis in beiden Fällen eine Säure vom spez. Gewichte 1,7 zurückbleibt, welche 57% JH enthält und unverändert bei 127° siedet.

Die wäßrige Jodwasserstoffsäure ist äußerst empfindlich gegen Luft und Licht; sie färbt sich bald braun von ausgeschiedenem Jod:[1])

$$2\,JH + O = J_2 + H_2O.$$

Die S a l z e der Jodwasserstoffsäure (Jodide bezw. Jodüre) sind zum Teil in Wasser löslich; Jodkalium und Jodnatrium lösen sich auch in heißem Alkohol. Unter dem Einflusse des Sonnenlichtes färben sich auch die wässerigen Lösungen der Jodmetalle nach und nach gelb durch freigewordenes Jod.[2])

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Die Jodverbindungen der schweren Metalle entwickeln violette Joddämpfe, wenn man sie in trockenem Zustande im Proberöhrchen erhitzt. Eine kupferoxydhaltige Phosphorsalzperle wird durch Jodverbindungen (in der äußeren Lötrohrflamme) rein grün gefärbt. (Vgl. S. 420 u. 443.)

auf nassem Wege (Versuchslösung JK):

Salpetersaures Silber: gelblicher, käsiger Niederschlag von Jodsilber (J Ag), unlöslich in Wasser, in verdünnter Salpetersäure und in v e r d ü n n t e m

---

1) Das Jod bildet also in dieser Beziehung einen direkten Gegensatz zum Chlor. Letzteres zersetzt unter dem Einflusse des Lichtes das Wasser und geht über in Cl H (vergl. S. 417).

2) S. besonders Leeds, Z. 18. 540 u. News 42. 147.

wässerigem Ammoniak sowie in Ammoncarbonat, leicht löslich in Cyankalium, in einer konzentrierten Jodkaliumlösung und in Natriumthiosulfat.

Salpetersaures Palladium ($Pd(NO_3)_2$): braunschwarzer Niederschlag von Palladiumjodür ($Pd J_2$), schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak und in überschüssigem Jodalkali. (Chlor- und Brom-Metalle werden durch salpetersaures Palladium nicht gefällt.)

Salpetersaures Thallium ($NO_3 Tl$): gelber Niederschlag von Thalliumjodür ($Tl J$), fast unlöslich in Wasser.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: S. S. 211.

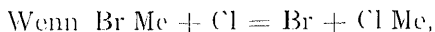
Salpetersaures Quecksilberoxyd: S. S. 212.

Essigsaures Blei: S. S. 203.

Chlorwasser sowie **Bromwasser** machen aus Jodmetallen Jod frei. Setzt man zu der *kalten* Lösung des Jodmetalls zuerst etwas Stärkekleister und dann *wenig* Chlor- oder Brom-Wasser, so färbt sich die Flüssigkeit blau (Bildung von Jodstärke). Statt des Stärkekleisters benützt man zum Nachweise des freigewordenen Jods meist Schwefelkohlenstoff, welcher sich beim Schütteln mit der jodhaltigen Flüssigkeit violett färbt. In beiden Fällen verschwindet aber die Färbung wieder, wenn man überschüssiges Chlorwasser zusetzt, vermutlich durch Oxydation des Jods.

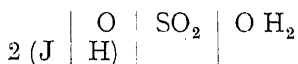
Gibt man zu einem Gemenge von Jod- und Brom-Metall etwas Schwefelkohlenstoff und dann unter Umschütteln *tropfenweise* wenig Chlorwasser, so wird durch letzteres *zuerst* nur das *Jod* frei gemacht, weil freies Br neben J Me nicht existieren kann:

$$\text{Wenn } Br\,Me + Cl = Br + Cl\,Me,$$

$$\text{dann } Br + J\,Me = J + Br\,Me.$$

Der Schwefelkohlenstoff färbt sich infolgedessen rein violett. Sobald sämtliches Jod frei geworden ist, verschwindet auf weiteren vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser die violette Färbung, der Schwefelkohlenstoff

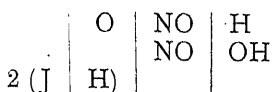
färbt sich aber nun gelb oder rot, da jetzt durch das Chlorwasser das Brom ausgeschieden wird. (Nachweis von Brommetall neben Jodmetall.)

Konzentrierte Schwefelsäure scheidet aus festen Jodmetallen oder konzentrierten Lösungen derselben sofort Jod ab:

$$\begin{array}{r|c|c|l} & O & SO_2 & O\,H_2 \\ 2\,(J & H) & & \end{array}$$

Diese Jodausscheidung tritt auch in verdünnten Lösungen von Jodmetallen auf, wenn man in ein Proberöhrchen mehrere Kubikzentimeter reiner konzentrierter Schwefelsäure bringt und dann die Lösung des Jodmetalls vorsichtig darüber schichtet: An der Berührungsstelle entsteht ein rotbrauner Ring von ausgeschiedenem Jod. Schüttelt man hierauf um und setzt noch etwas Wasser hinzu, so verschwindet die Färbung wieder, weil jetzt in verdünnter Flüssigkeit der umgekehrte Prozeß stattfindet. (S. S. 361.)

Manganhyperoxyd und Schwefelsäure entwickeln aus Jodmetallen beim Erwärmen violette Joddämpfe (s. d. analoge Reaktion bei Brom S. 444), welche einen mit Stärkekleister befeuchteten Glasstab blau färben.

Salpetrige Säure (Salpetrigsaures Kalium und verdünnte Schwefelsäure) scheidet aus Jodwasserstoffsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösungen von Jodmetallen Jod aus[1] (Unterschied von Chlor- und Brommetall):

$$\begin{array}{r|c|c|l} & O & NO & H \\ & & NO & OH \\ 2\,(J & H) & & \end{array}$$

Rauchende Salpetersäure verhält sich ebenso.

1) Wiedergewinnung von Jod aus Rückständen mittelst salpetriger Säure: Beilstein, Zts. f. Ch. **13.** 528.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Jodsiber (J Ag), Palladiumjodür (Pd J_2), Thalliumjodür (Tl J).[1]

Jodsilber (J Ag). Man versetzt die Lösung zuerst mit überschüssigem salpetersaurem Silber, dann mit Salpetersäure, erwärmt, befördert durch Umschwenken das Zusammenballen des Niederschlages und filtriert ab. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, vom Filter möglichst getrennt und in einem Porzellantiegel erhitzt, bis er eben geschmolzen ist. Das Filter verbrennt man für sich in einem gewogenen Porzellantiegel. Erhitzt man hiebei nicht zu stark, so wird das am Filter haftende Jodsilber nicht reduziert. Den erkalteten, aus Filterasche und Jodsilber bestehenden Rückstand kann man direkt wägen.

Palladiumjodür (Pd J_2). Die Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Palladiumchlorürlösung in geringem Überschusse versetzt und 1—2 Tage an einem warmen Orte stehen gelassen. Hierauf sammelt man den braunschwarzen Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit warmem Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt ihn.

Thalliumjodür (Tl J). Man versetzt die neutrale verdünnte Lösung des J o d a l k a l i s in der Kälte unter starkem Umrühen mit einer gesättigten neutralen Lösung von salpetersaurem Thallium (NO_3 Tl) in möglichst geringem Überschusse, läßt 12 Stunden in der Kälte stehen, gießt dann die klare Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter ab und wäscht dieses zunächst für sich aus, um später nicht zu viel Wasser durch den Niederschlag gehen zu lassen. Hierauf spritzt man den gelben Niederschlag

---

1) Bestimmung als Kupferjodür: Mohr, Z. **12**. 366.

mit Wasser auf das Filter, wäscht ihn mit möglichst wenig kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt.

Massanalytische Bestimmung.[1])

Bestimmung durch Silbernitrat.

a) Prinzip. Aus den Lösungen der Jodwasserstoffsäure und der Jodmetalle wird durch Silbernitrat alles Jod als Jodsilber gefällt.

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-Normalsilberlösung, s. S. 422.

c) Indikator: Neutrales chromsaures Kalium. (S. S. 422.)

d) Ausführung. Die Titration wird in völlig neutraler Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. (S. S. 422.)

Bestimmung mittelst Silbernitrat und Rhodanamonium.[2])

a) Prinzip. Man fällt das Jod durch überschüssige Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte aus und bestimmt den Überschuß des Silbers durch Titration mit Rhodanammonium (Restanalyse).

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Silberlösung und $\frac{1}{10}$-n-Rhodanammoniumlösung. S. S. 423.

c) Indikator: Eisenoxydsulfat. S. S. 423.

d) Ausführung. Bei der Ausführung der Bestimmung ist zu beachten, daß das ausfallende Jodsilber leicht Jodmetall oder salpetersaures Silber oder beide mit niederreißt, welche dann nur sehr langsam mit Silber- oder Rhodanlösung in Wechselwirkung treten. Man verfährt deshalb in folgender Weise:

Man löst das Jodmetall in einer Flasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel in der zwei- bis dreihundert

---

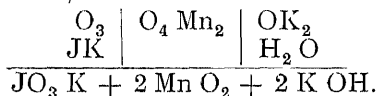
1) S. auch Kersting, Anm. **87.** 25. — Fresenius, quant. Analyse. 6. Aufl. 482. — Riegler, Z. **35.** 305. — Gooch u. Walker, Z. anorg. **14.** 422. — Kolorimetr. Methode: Struve, J. pr. **105.** 424. — Lecco, Z. **35.** 318.

2) Volhard, Ann. **190.** 34.

fachen Menge von Wasser und läßt unter beständigem Umschütteln die Silberlösung aus einer Bürette zufließen, bis die anfangs milchige Flüssigkeit plötzlich klar geworden ist, durch welche Erscheinung die völlige Ausfällung des Jods sehr scharf angezeigt wird. Man gibt nun noch 0,1—0,2 ccm Silberlösung hinzu, verschließt die Flasche und schüttelt mehrere Minuten lang tüchtig um, damit das etwa mit niedergerissene Jodmetall vollständig in Jodsilber verwandelt werde. Hierauf setzt man 5 ccm der kalt gesättigten Eisensalzlösung und etwas Salpetersäure zu, läßt aus der Bürette Rhodanlösung eintropfen, bis die Flüssigkeit eben deutlich rot gefärbt ist, verschließt die Flasche wieder und schüttelt einige Minuten, damit das vom Jodsilber zurückgehaltene Silbernitrat mit dem entstandenen Rhodaneisen sich umsetzen kann. Man fährt dann fort die nun wieder farblos gewordene Flüssigkeit nach und nach mit kleinen Mengen Rhodanlösung zu versetzen und tüchtig zu schütteln, bis dieselbe eine bei anhaltendem Schütteln nicht mehr verschwindende, möglichst schwache bräunliche Färbung angenommen hat. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silberlösung, vermindert um die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Rhodanlösung, multipliziert mit 0,0127, ergibt die Menge des Jods in Grammen.

Bestimmung durch Kaliumpermanganat.[1]

a) P r i n z i p. Jodalkali wird in alkalischer Lösung durch überschüssiges Kaliumpermanganat oxydiert zu jodsaurem Salz;[2] z. B.

$$\begin{array}{r|c|l} O_3 & O_4\,Mn_2 & OK_2 \\ JK & & H_2O \\ \hline \end{array}$$
$$JO_3K + 2\,MnO_2 + 2\,K\,OH.$$

1) Reinige, Z. **9.** 39.

2) Mac Culloch, C. Bl. **1888.** 419. 617. bestreitet dies, vergl. auch Gröger, Z. ang. **1894.** 52; im Freiburger Institut wurden aber

Den Überschuß des Kaliumpermanganats mißt man zurück durch Natriumthiosulfat, welches in alkalischer Flüssigkeit durch übermangansaures Kalium glatt zu Sulfat oxydiert wird: $3\ S_2O_3Na_2 + 8\ MnO_4K + OH_2 = 3\ SO_4Na_2 + 3\ SO_4K_2 + 2\ KOH + 8\ MnO_2$.

Je 2 Mol. Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation des Jodkaliums verbraucht wurden, entsprechen 1 Mol. Jodkalium.

b) Maßflüssigkeiten. $\frac{1}{10}$-n-Kaliumpermanganatlösung, 3,163 g in 1 L. nach S. 138.

$\frac{1}{100}$-n-Natriumthiosulfat (2,483 g in 1 L.).

Um zunächst die Beziehungen beider Maßflüssigkeiten zu einander zu ermitteln, bringt man mit der Pipette ein bestimmtes Volumen der Permanganatlösung in ein Becherglas, verdünnt stark mit Wasser, setzt kohlensaures Natrium hinzu und ermittelt, wie viele Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung nötig sind, um die Flüssigkeit gerade zu entfärben; bei genau richtigen Lösungen sollten (gemäß obiger Gleichung) je 4 ccm Permanganat 3 ccm Thiosulfat verbrauchen.

Den Titer der Permanganatlösung kann man dann entweder nach S. 139 oder mit Hilfe von reinem Jodkalium ermitteln, welches man genau abwägt und in der unten beschriebenen Weise titriert; 1 Liter genau richtiger $\frac{1}{10}$-n-Permanganatlösung (vgl. S. 35) würde hier $\frac{1}{100}$ Mol. G. JK = 1,6612 g entsprechen.

c) Ausführung. Die Lösung des Jodmetalls wird, falls sie viel freies Alkali enthält, mit verdünnter Schwefelsäure, falls sie sauer ist, mit kohlensaurem Kalium oder Natrium neutralisiert, dann mit etwas Alkalicarbonat alkalisch gemacht und in einem Meßkolben zum Kochen erhitzt. Hierauf läßt man unter wiederholtem Aufkochen die Permanganatlösung zu-

---

mehrfach Resultate erhalten, welche die Jodat-Bildung bestätigen; unrichtig ist dagegen die von Reinige behauptete Bildung von Tetrathionat aus dem zur Restanalyse benützten Thiosulfat: S. Kiliani, Ztg. 32. 1018.

fließen, bis die über dem ausgeschiedenen Niederschlage stehende Flüssigkeit deutlich rot gefärbt erscheint. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um, läßt absitzen,[1]) nimmt mit der Pipette ein bestimmtes Volumen der klaren Flüssigkeit heraus und titriert in diesem den Überschuß des übermangansauren Kaliums durch Thiosulfat zurück.

Diese Methode ist auch anwendbar bei gleichzeitiger Gegenwart von Chlor- und Brom-Metallen; organische Verbindungen, überhaupt Substanzen, welche auf Kaliumpermanganat reduzierend oder zersetzend wirken, dürfen selbstverständlich nicht vorhanden sein.

Trennungen.

Trennung des Jods von den Metallen.

Bei der Analyse von Jodmetallen, welche in Wasser löslich sind, fällt man zuerst das Jod durch Silbernitrat, dann im Filtrate das überschüssige Silber durch Salzsäure und bestimmt schließlich die Metalle.[2])

Die in Wasser unlöslichen Jodverbindungen des Silbers, Blei's, Quecksilbers[3]) und Kupfers löst man nach Meusel[4]) bei gewöhnlicher Temperatur in einer Lösung von Natriumthiosulfat, welche man in möglichst geringem Überschusse anwendet. Durch Zusatz von Schwefelammonium fällt man dann die Metalle als Schwefelverbindungen aus, das Filtrat versetzt man mit Natronlauge, dampft ein und glüht den Rückstand in einer Platinschale bis zur beginnenden

1) Nach Klemp, Z. **20.** 248, beschleunigt man des Absitzen des Niederschlags zweckmäßig durch Zusatz einer kleinen Menge von reiner Chlorzinklösung. Der entstehende Niederschlag von basisch kohlensaurem Zink reißt das feinverteilte Mangansuperoxyd zum Teil als solches mit nieder; nebenbei wird aber auch MnO_3Zn entstehen (vergl. S. 128 Anm.). Die Menge des Zinksalzes muß so gewählt werden, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt.

2) Betreffs der Analyse des Jodplatins s. Topsöe, Z. **9.** 30.

3) Über die Zerlegung des Quecksilberjodids s. auch Rose, Z. **2.** 1. — Th. Fischer, Ztg. **29.** 361.

4) Z. **9.** 208.

Rotglut. Die erkaltete Masse löst man in warmem Wasser und bestimmt in derselben das Jod.

Jodsilber kann auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden.

Entfernt wird das Jod aus seinen Verbindungen mit den Metallen dadurch, daß man die Salze in einer Porzellanschale mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, bis keine Dämpfe von Jod und Schwefeldioxyd mehr entweichen.

Trennung des Jods von anderen Säuren.

Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure. 1) Man bestimmt in einer Portion das Jod nach S. 463 als Palladiumjodür,[1]) in einer zweiten Portion fällt man beide Halogene zusammen durch Silbernitrat. Das Brom wird dann aus der Differenz berechnet.

2) Sind die beiden Halogene nur an Alkalien gebunden, so versetzt man die neutrale verdünnte Lösung unter starkem Umrühren in der Kälte tropfenweise mit einer gesättigten neutralen Lösung von salpetersaurem Thallium in möglichst geringem Überschusse. Die vollständige Fällung des Jods erkennt man daran, daß neben dem gelben Niederschlag von Thalliumjodür plötzlich ein weißer Niederschlag von Thalliumbromür entsteht, welchen man durch Zusatz von wenig Wasser wieder auflöst. Hierauf bringt man das Thalliumjodür nach S. 463 in wägbare Form, das Brom fällt man im Filtrate durch salpetersaures Silber.[2])

Jodwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. 1) Man verfährt wie bei den Trennungen (1) oder (2) von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff.

---

1) Zur Fällung muß jedenfalls Chlorpalladium genommen werden, da bei Anwendung von salpetersaurem Palladium auch Brompalladium ausfallen könnte.

2) Hübner und Frerichs, Z. **11.** 400. — S. außerdem Guyard, Bull. (2) **31.** 301. — Friedheim u. R. J. Meyer, Z. anorg. **1.** 407. — Jannasch, Z. anorg. **1.** 144. 245. **5.** 8. **15.** 66. — Thomas, C. r. **134.** 1141. — Ditz u. Margosches, Ztg. **28.** 1191. — Wentzki, Z. ang. **18.** 696.

2) Das Jod wird in einer Portion direkt nach der Methode von R e i n i g e (S. 465) bestimmt. In einer zweiten Portion fällt man beide Halogene durch salpetersaures Silber und berechnet das Chlor aus der Differenz.

3) Beide Halogene werden auf indirektem Wege bestimmt. Man fällt beide durch salpetersaures Silber, wägt das Gemenge von Jodsilber und Chlorsilber und erhitzt es dann im Chlorgasstrome. Ergibt sich hiebei ein Gewichtsverlust von b^g, so findet man die Menge (x) des Jodsilbers aus der Proportion:

$$(J-Cl) : J\,Ag$$
$$91{,}52 : 234{,}9 = b : x$$

beziehungsweise die Menge (y) des Jods aus der Proportion

$$(J-Cl) : J$$
$$91{,}52 : 126{,}97 = b : y.$$

Das Chlor wird in der S. 449 angegebenen Weise aus der Differenz berechnet.

Auch hier erhält man aber nur dann genaue Resultate, wenn die Menge des Jods im Verhältnisse zu der des Chlors eine e r h e b l i c h e ist. Ist letzteres nicht der Fall, so scheidet man zuerst das Jod von der Hauptmenge des Chlors ab nach S. 450 (1), (2) oder (3).[1]

Jod-, Brom- und Chlor-Wasserstoffsäure.[2] 1) Man bestimmt in einer Portion die Menge des Jods nach S. 463 durch Fällung mit Chlorpalladium. Aus dem Filtrate entfernt man durch Schwefelwasserstoff den Überschuß des Palladiums, dann durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd den überschüssigen Schwefelwasserstoff (siehe S. 144). Hierauf fällt man aus der vom Schwefel abfiltrierten Flüssigkeit je nach der Menge des vorhandenen Broms das Chlor und Brom vollständig oder teilweise durch salpetersaures Silber aus und er-

1) S. außerdem Volhard, Ann. **190.** 46. — Donath, Z. **19.** 19. — Friedheim u. R. J. Meyer, l. c. — Vanino u. Hauser, B. **32.** 3615. Jannasch etc. l. c. S. 468 Anm. 2).

2) Elektrolyt. Trennung: Specketer, Z. anorg. **21.** 273.

mittelt nach S. 448 (1) oder (2) die Menge des in dem Niederschlage enthaltenen Broms. In einer zweiten Portion fällt man die drei Halogene zusammen durch salpetersaures Silber. Subtrahiert man von dem Gewichte des erhaltenen Niederschlages die Quantitäten von Jodsilber und Bromsilber, welche den gefundenen Mengen von Jod und Brom entsprechen, so findet man die Menge des Chlorsilbers und hieraus durch Berechnung die Menge des Chlors.

2) Das Jod wird nach S. 463 als Thalliumjodür abgeschieden und bestimmt. Aus dem Filtrate fällt man Chlor und Brom zusammen aus durch Silbernitrat und bestimmt sie nach S. 448 (1) oder (2).[1])

3) Man fällt aus einer Portion (von ca. 0,5 g) die 3 Halogene mittelst Silbernitrat zusammen aus und erfährt so die Gesamtsumme von Halogensilber. Aus einer zweiten (ebensogroßen) Probe wird zuerst das Jod entfernt mittelst salpetriger Säure: die stark verdünnte wäßrige Lösung (ca. 600 ccm auf 0,5 g Substanz) wird in geräumigen Kolben mit wenig verd. Schwefelsäure angesäuert, mit 0,5—1 g halogenfreiem Natriumnitrit versetzt und längere Zeit gekocht, bis sie völlig farblos, also jodfrei geworden ist. Hierauf fällt man Brom und Chlor zusammen als Silbersalze, wägt letztere und verwandelt schließlich dieses Gemenge durch Überleiten von Chlorgas in einheitliches Chlorsilber; hiedurch sind gemäß früheren Angaben die für die Berechnung nötigen Anhaltspunkte gegeben.

Jodwasserstoffsäure und { **Borsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure,** } s. die entsprechenden Trennungen der Chlorwasserstoffsäure S. 425.

1) S. hiezu Jannasch, Z. anorg. **1.** 248. — S. außerdem Friedheim u. R. J. Meyer, Z. anorg. **1.** 407 (daselbst ausführliche Litteraturübersicht). — **21.** 79.

Beispiele: Jodkalium (JK), Jodnatrium (JNa, Jodsilber (J Ag), Jodblei (J_2 Pb), Quecksilberjodid (J_2 Hg), Mineralwasser, Kelp, [Varec] (Asche von Strandpflanzen) usw.

Jodsäure (JO_3 H).[1]

Freies Jod wird durch konzentrierte Salpetersäure zu Jodsäure oxydiert. Die reine Jodsäure bildet rhombische Krystalle (mit dem hohen spez. Gewichte 4,63 bei 0°), welche in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Die wäßrige Lösung wirkt stark oxydierend.

Salze der Jodsäure (Jodate) entstehen einerseits durch Einwirkung von Jod auf die entsprechenden chlorsauren Salze,[2] andererseits durch Oxydation von Jodmetallen mittelst Chlorkalk oder Kaliumpermanganat (vgl. S. 465) sowie auch beim Auflösen von Jod in ätzenden Alkalien (vergl. S. 434). Jodsaures Natrium findet sich im Chilesalpeter. Die jodsauren Salze sind im allgemeinen schwer löslich in Wasser.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Die Alkalisalze der Jodsäure zerfallen beim Glühen für sich in Jodmetall und in Sauerstoff:

$$JO_3 K = JK + 3 O.$$

Beim Erhitzen der jodsauren Salze auf Kohle findet schwache Verpuffung statt;

auf nassem Wege (Versuchslösung JO_3 K):

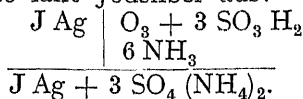
Salpetersaures Silber: weißer, käsiger Niederschlag von jodsaurem Silber (JO_3 Ag), sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak.

---

1) Nach Rosenheim u. Liebknecht (Ann. **308. 40**): $J_2 O_6 H_2$.

2) S. den umgekehrten Prozeß bei den Salzen der Halogenwasserstoffsäuren. S. 461.

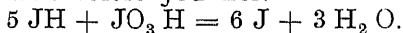
Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit schwefliger Säure, so fällt Jodsilber aus:

$$\frac{\text{J Ag} \left| \begin{array}{l} O_3 + 3\, SO_3\, H_2 \\ 6\, NH_3 \end{array} \right.}{\text{J Ag} + 3\, SO_4\, (NH_4)_2.}$$

Chlorbarium: weißer, körniger Niederschlag von jodsaurem Barium ($(JO_3)_2\, Ba$), löslich in 3000 Teilen kalten und in 600 Teilen kochenden Wassers; in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löst sich der Niederschlag langsam auf.

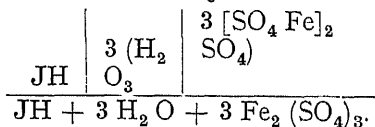
Salpetersaures Quecksilberoxydul: gelblich weißer, käsiger Niederschlag von jodsaurem Quecksilberoxydul ($(JO_3)_2\, Hg_2$), schwer löslich in verdünnter Salpetersäure.

Essigsaures Blei: weißer, käsiger Niederschlag von jodsaurem Blei ($(JO_3)_2\, Pb$), ebenfalls schwer löslich in verdünnter Salpetersäure.

Verdünnte Säuren: scheiden aus reinem jodsaurem Salz kein Jod ab. Fügt man aber zu der angesäuerten Lösung eines jodsauren Salzes etwas Jodkalium, so wird sofort Jod frei:

$$5\, JH + JO_3\, H = 6\, J + 3\, H_2\, O.$$

In konzentrierten Lösungen scheidet sich das freigewordene Jod als braunes Pulver aus, verdünntere Lösungen werden gelb oder nach Zusatz von Stärkelösung blau gefärbt.

Konzentrierte Schwefelsäure veranlaßt selbst beim Erwärmen keine Jodausscheidung. (Vergl. S. 462.) Diese tritt jedoch sofort ein, wenn man einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzufügt, weil dann ein Teil der Jodsäure reduziert wird zu Jodwasserstoff:

$$\frac{\text{JH} \left| \begin{array}{l} 3\,(H_2 \\ O_3 \end{array} \right| \begin{array}{l} 3\,[SO_4\, Fe]_2 \\ SO_4) \end{array}}{\text{JH} + 3\, H_2\, O + 3\, Fe_2\, (SO_4)_3.}$$

Dieser wird dann teils durch die noch vorhandene Jodsäure (s. oben), teils durch die konzentrierte Schwefelsäure unter Jodausscheidung zersetzt.

Oxalsäure: Kocht man ein jodsaures Salz (fest oder in konzentrierter Lösung) mit einer heiß gesättigten Oxalsäurelösung, so wird unter Kohlensäureentwicklung sämtliches Jod frei.[1])

Schweflige Säure, in geringer Menge zu der Lösung eines jodsauren Salzes gesetzt, veranlaßt ebenfalls Jodausscheidung, weil ein Teil der Jodsäure zu Jodwasserstoff reduziert wird. Auf Zusatz von überschüssiger schwefliger Säure wird die Flüssigkeit wieder entfärbt (s. S. 361).

Schwefelwasserstoff verhält sich ebenso; gleichzeitig wird auch Schwefel ausgeschieden.

Zinkstaub reduziert die jodsauren Salze in neutraler Lösung beim Kochen zu Jodmetall.[2])

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsform:

Jodsilber (J Ag). Man reduziert das jodsaure Salz zu Jodmetall durch Kochen der neutralen Lösung mit Zinkstaub.[3]) Nach einstündigem Erhitzen filtriert man ab und wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser aus. Das Filtrat versetzt man zuerst mit überschüssigem salpetersaurem Silber und dann mit Salpetersäure und behandelt das ausgeschiedene Jodsilber nach S. 463.

Massanalytische Bestimmung.

Jodometrische Bestimmung.[4])

a) Prinzip. Versetzt man die Lösung eines jodsauren Salzes mit überschüssigem Jodkalium und verdünnter Salzsäure, so werden auf je 1 Mol. Jodsäure

---

1) Guyard, Bull. (2) **31.** 299.

2) Verhalten zu anderen Reduktionsmitteln: Schlötter, Z. anorg. **38.** 184. Jannasch u. Jahn, B. **38.** 1576. Nachweis von Jodsäure neben Chlorsäure etc. mittelst Morphinsulfat: Reichard, Ztg. **24.** 644.

3) Fleißner, M. f. Ch. **1.** 313.

4) Mohr, Titriermethoden und Rammelsberg, P. Ann. **135.** 493. — S. auch Bunsen, Ann. **86.** 285.

6 At. Jod ausgeschieden (s. S. 472). Bestimmt man das ausgeschiedene Jod durch Natriumthiosulfat, so kann man die Menge der Jodsäure oder des jodsauren Salzes berechnen.

b) Maßflüssigkeit $^1/_{10}$-n-Natriumthiosulfat (S. 113).

c) Indikator: Stärkelösung (s. S. 115).

d) Ausführung. Man versetzt die Lösung des jodsauren Salzes mit Jodkaliumlösung (1: 10) in solcher Menge, daß das freiwerdende Jod in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleibt, fügt dann die nötige Menge verdünnter Salzsäure hinzu und titriert mit Thiosulfat, schließlich unter Anwendung von Stärkelösung, bis zur Entfärbung.

Trennungen.

Trennung der Jodsäure von den Metallen.

Wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure verwandelt die jodsauren Salze in Chlormetalle.

Bestimmung der jodsauren Salze neben Jodmetallen.

Man bestimmt in einer Portion die Jodsäure durch Maßanalyse; in einer zweiten Portion reduziert man das jodsaure Salz durch Kochen der Lösung mit Zinkstaub zu Jodmetall und bestimmt dann die Gesamtmenge des Jods durch salpetersaures Silber. Die Menge des Jodmetalls wird aus der Differenz berechnet.

Fluor. F.

(At. G. 19.)

Das Fluor findet sich in der Natur in einer Reihe von Mineralien, so im Flußspath (F_2 Ca), im Kryolith (Al F_6 Na_3), Apatit usw. und in vielen Silikaten.[1])

---

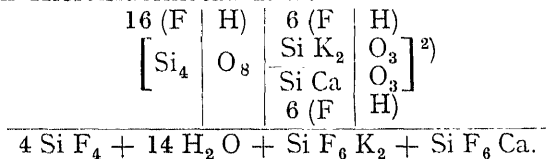
1) Fluorgehalt der Zähne und Knochen: Hempel u. Scheffler, Z. anorg. **20.** 1. — Harms, Zts. f. Biologie. 1899. 488. — Gassmann (Z. physiol. **55.** 455) fand in Zähnen kein Fluor.

Elementares Fluor erhält man nach Moissan[1]) beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch wasserfreie flüssige Fluorwasserstoffsäure, welcher, um sie überhaupt leitungsfähig zu machen, eine kleine Menge geschmolzenen Fluorwasserstoff-Fluorkaliums beigemischt wurde. Bewerkstelligt man die Zersetzung in einer U-förmigen Röhre aus Platin (oder Kupfer), so entweicht an der Anode das Fluor als farbloses Gas, welches sich mit Silicium, Bor, Schwefel usw. unter Feuererscheinung vereinigt, Metalle jedoch weniger energisch angreift, höchst wahrscheinlich, weil sich auf der Oberfläche sofort ein schützender Überzug von Fluormetall bildet.

Von den Verbindungen des Fluors sind für die Analyse von besonderer Wichtigkeit die Fluorwasserstoffsäure, $F\,H$, und die Kieselfluorwasserstoffsäure, $Si\,F_6\,H_2$. Die letztere wurde schon S. 406 besprochen.

Fluorwasserstoffsäure (F H).

Fluorwasserstoff wird durch Erhitzen von Flußspath oder Kryolith mit konzentrierter Schwefelsäure in Blei- oder Platingefäßen dargestellt. Reiner Fluorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas vom spez. Gewicht 0,7, welches durch Abkühlung zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann, im Geruch von dem Chlorwasserstoff kaum zu unterscheiden ist, an der Luft starke Nebel bildet und Glas ätzt. Die Ätzung beruht auf einer Wechselwirkung des Fluorwasserstoffs mit der Kieselsäure des Glases unter Bildung von gasförmigem Fluorsilicium und festem Kieselfluormetall z. B.

$$\begin{array}{c|c|c|c}
16\,(F & H) & 6\,(F & H) \\
\left[Si_4 \right. & O_8 & Si\,K_2 & \left. O_3 \right]^{2)} \\
 & & Si\,Ca & O_3 \\
 & & 6\,(F & H) \\
\hline
\multicolumn{4}{c}{4\,Si\,F_4 + 14\,H_2O + Si\,F_6\,K_2 + Si\,F_6\,Ca.}
\end{array}$$

1) C. r. **103.** 202 u. 256.

2) Zusammensetzung eines Kalikalkglases nach Benrath, Die Glasfabrikation.

Von Wasser wird die gasförmige Flußsäure sehr stark absorbiert.[1] Die wäßrige Säure ist eine farblose, stark saure und ätzende Flüssigkeit, welche im konzentrierten Zustande an der Luft raucht; sie muß in Guttaperchaflaschen oder in Platingefäßen aufbewahrt werden.

Die Salze der Flußsäure (Fluoride) sind zum Teil in Wasser schwer löslich. Mit Fluorwasserstoff bilden sie meist Komplex-Säuren z. B. $[KF_2]H$, $[NH_4F_2]H$, $[AlF_6]H_3$, von welchen sich wieder Komplex-Salze ableiten wie z. B. $[AlF_6]Na_3$.

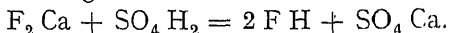
Reaktionen

auf trockenem Wege:

Schmilzt man ein Fluormetall in einem Proberöhrchen mit saurem schwefelsaurem Kalium, so entwickelt sich stechend riechendes Fluorwasserstoffgas, welches das Glas an den Stellen ätzt, wo die Schmelze sich befunden hat;

auf nassem Wege:

Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus Fluormetall gasförmigen Fluorwasserstoff z. B.:

$$F_2Ca + SO_4H_2 = 2\,FH + SO_4Ca.$$

Um die Flußsäure nachzuweisen, nimmt man die Reaktion in einem Platintiegel vor, den man mit einem Uhrglase bedeckt. Letzteres überzieht man auf der konvexen Seite mit Wachs, graviert eine Zeichnung oder Buchstaben ein, so daß das Glas an den betreffenden Stellen bloßgelegt wird, deckt dann das Uhrglas mit der konvexen Seite auf den Platintiegel, in welchem sich die Mischung befindet, und stellt das Ganze auf eine s c h w a c h erwärmte Eisenplatte. Um das Abschmelzen des Wachses zu verhindern, gibt man in das Uhrglas

---

1) Über die Darstellung der wäßrigen Flußsäure s. Briegleb, Ann. **111.** 380.

etwas kaltes Wasser oder noch besser einige Stückchen Eis, deren Schmelzwasser dann durch einen in dasselbe hineinreichenden losen Baumwolldocht abgeleitet wird. [1]) Entfernt man nach einiger Zeit den Wachsüberzug vom Uhrglase, so werden die eingravierten Stellen geätzt erscheinen.

Ist neben Fluormetall Kieselsäure zugegen oder vermischt man absichtlich das Untersuchungsmaterial vorher mit Quarzpulver, so entweicht beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Fluorsilicium: Hält man in diesem Falle über die erwärmte Mischung einen mit Wasser befeuchteten Glasstab, so wird die benetzte Stelle milchig weiß, da sich Kieselsäurehydrat ausscheidet. (Nebenbei entsteht Kieselfluorwasserstoffsäure.) [2]) S. S. 402.

Chlorbarium erzeugt in der wäßrigen Lösung der Fluorwasserstoffsäure und der Fluormetalle einen weißen voluminösen Niederschlag von Fluorbarium (F_2Ba), löslich in viel Salzsäure oder Salpetersäure.

Chlorcalcium: weißer, gallertartiger Niederschlag von Fluorcalcium (F_2Ca), fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Mineralsäuren und in Ammonsalzen, sehr wenig löslich in Essigsäure. [3])

Salpetersaures Silber: k e i n Niederschlag.

---

1) J. Brand, Z. ges. Br. **18.** 317.

2) Benützung dieses Prinzips zum Nachweise von Fluor im Wein: Paris, Ztg. **23.** 685. — S. besonders auch Daniel, Z. anorg. **38.** 299.

3) In Silikaten, welche nur w e n i g Fluor enthalten, kann letzteres nicht direkt durch Erhitzen des Minerals mit konz. Schwefelsäure nachgewiesen werden. Man scheidet in solchem Falle das Fluor als Fluorcalcium ab, indem man das Silikat mit kohlensaurem Natronkali schmilzt, die erkaltete Masse mit Wasser auslaugt, aus der Lösung die Kieselsäure durch kohlensaures Ammoniak ausfällt, das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und dann Chlorcalcium zusetzt. [illegible] chlag behandelt man nach S. 476 mit [illegible] — S. auch Knop, C.-Bl. (3) **13.** 637.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Wägungsformen:

Fluorcalcium (F_2Ca), Fluorsilicium (F_4Si).[1]

In manchen Fällen wird das Fluor aus dem Verluste bestimmt, d. h. man ermittelt die Menge aller übrigen Bestandteile der Substanz und berechnet das Fluor aus der Differenz; selbstverständlich ist ein derartiges Verfahren nur als Notbehelf von zweifelhaftem Werte zu betrachten.

Fluorcalcium (F_2Ca). Soll der Fluorgehalt eines in Wasser löslichen, neutralen Fluormetalls bestimmt werden, so versetzt man die wäßrige Lösung in einer Platinschale mit Chlorcalcium in geringem Überschusse, erhitzt zum Kochen, gießt nach dem Absitzen des Niederschlages die Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht das Fluorcalcium durch Dekantieren mit kochendem Wasser aus, bringt es schließlich aufs Filter, trocknet, glüht und wägt.

Ist dagegen freie Fluorwasserstoffsäure oder ein saures Fluormetall zu analysieren, so versetzt man die Lösung in einer Platinschale mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaktion, dann mit überschüssigem Chlorcalcium, erhitzt zum Kochen, läßt absitzen und wäscht den Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk besteht, wie oben, durch Dekantieren aus. Nach dem Trocknen glüht[2] man den Niederschlag in einer Platinschale (schwach), läßt erkalten, fügt überschüssige Essigsäure hinzu und dampft ein, bis der Geruch nach Essigsäure völlig verschwunden ist. Behandelt man hierauf den Rückstand mit heißem Wasser, so geht das essigsaure Calcium in Lösung, während das Fluorcalcium ungelöst bleibt und dann

---

1) Wägungsform Kieselfluorkalium: Carnot, C. r. **114.** 750.

2) Unterläßt man das Glühen vor der Behandlung mit Essigsäure, so erhält man beim nachherigen Anwaschen des Fluorcalciums kein klares Filtrat (Rose, Anal. Ch. II. 567).

ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen werden kann.[1])

Fluorsilicium (F_4 Si). In allen Fluorverbindungen (auch in Silikaten), welche durch Schwefelsäure vollständig zersetzt werden, kann man nach Fresenius[2]) das Fluor in der Weise bestimmen, daß man es durch Erhitzen der Substanz mit Quarz und konzentrierter Schwefelsäure zunächst in Fluorsilicium verwandelt und dieses in Wasser enthaltenden Absorptionsröhren auf-

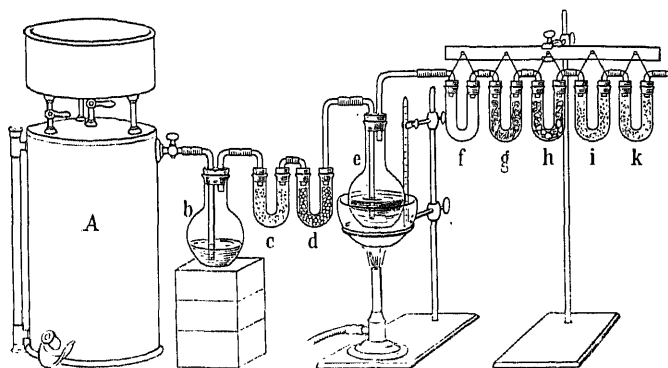



Fig. 43.

fängt, wodurch dasselbe in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäurehydrat zerlegt wird (s. S. 402). Die Gewichtszunahme der Absorptionsröhren ergibt die Menge des Fluorsiliciums, aus dieser kann die Menge des Fluors berechnet werden.

Man benützt den in Fig. 43 dargestellten Apparat: Der Gasometer A wird im Freien mit reiner atmosphärischer Luft gefüllt. Die Waschflasche b

---

1) Jannasch u. Röttgen (Z. anorg. **9.** 267) erhitzen die Fluoride in einem Platinkölbchen mit konzentr. Schwefelsäure, fangen die entweichende Fluorwasserstoffsäure in Natronlauge auf und fällen dann mit Chlorcalcium.

2) Z. 5. 190. — Modifiziert von Brandl, Ann. **213.** 2. — S. auch Tamann, Z. **24.** 328 u. besonders Daniel, Z. anorg. **38.** 257.

beschickt man mit konz. Schwefelsäure, die Röhre c mit Natronkalk und d mit Glasstückchen, welche mit konz. Schwefelsäure benetzt sind. Der Kolben e, in welchem die Zersetzung des Fluormetalls vorgenommen wird, befindet sich in einem Ölbade mit eingehängtem Thermometer. Von den folgenden U-Röhren ist f leer, g mit Glaswolle,[1]) h mit befeuchteten Bimssteinstückchen, i zur Hälfte (gegen h zu) mit Natronkalk, zur anderen Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt. In den Röhren h und i soll das Fluorsilicium absorbiert werden; sie sind deshalb vor und nach dem Versuche zu wägen. Die U-Röhre k enthält in der gegen i gerichteten Hälfte Chlorcalcium, auf der anderen Seite Natronkalk; sie soll lediglich den Inhalt von i vor der Aufnahme von Kohlensäure oder Wasser aus der Luft schützen.

Nachdem die Röhren h und i gewogen worden sind, wägt man von der möglichst fein gepulverten Substanz, welche frei von kohlensauren Salzen sein muß,[2]) soviel ab, daß die Menge des gebildeten Fluorsiliciums mindestens $0{,}1^g$ beträgt, vermischt dieselbe in dem Kolben e mit feinem, stark ausgeglühtem Quarzpulver (auf 1 T. Fluormetall 10—15 T. Quarz), fügt 40—50 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu, schaltet den Kolben in den Apparat ein und erhitzt ihn im Ölbade unter beständigem Durchleiten eines mäßigen Luftstromes allmählich auf 150 bis 160^0. Auf dieser Temperatur erhält man die Mischung, bis im Kolben e (welchen man häufig leicht umschütteln muß) eine weitere Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten ist. Hierauf läßt man erkalten, unterbricht den Luftstrom, nimmt die

---

1) Enthält die Fluorverbindung auch Chlormetall, so füllt man die Röhre g behufs Absorption des entstehenden Chlorwasserstoffs mit wasserfreiem Kupfervitriolbimsstein (S. 377) und Chlorcalcium.

2) Sind kohlensaure Salze vorhanden, so wird die abgewogene Substanz mit verdünnter Essigsäure erhitzt, eingedampft und die Masse mit Wasser ausgezogen. Den ungelösten Rückstand bringt man in den Zersetzungskolben.

Röhren h und i heraus, verbindet g mit k durch eine Glasröhre und wägt die Absorptionsröhren. Nach dem Wägen schaltet man sie wieder in den Apparat ein, läßt wieder Luft hindurchstreichen und erhitzt nochmals, um sich schließlich durch eine zweite Wägung von der Vollendung des Prozesses überzeugen zu können. Die Gewichtszunahme der Absorptionsröhren ergibt die Menge des Fluorsiliciums.

Massanalytische und gasometrische Bestimmung.

Siehe Archibald Liversidge, News 24. 226. — Penfield, Z. 21. 120. (s. hiezu Treadwell u. Koch, Z. 43. 469). — Gilbert, Corr. 3. 114. — Oettel, Z. 25. 505. — Hempel u. Scheffler, Z. anorg. 20. 1. — Winteler, Z. ang. 1902. 33.

Trennungen.

Trennung des Fluors von den Metallen.

In Wasser löslichen Fluormetalle kann man nach S. 478 durch Chlorcalcium zerlegen. Im Filtrate vom ausgeschiedenen Fluorcalcium sind aber dann die Metalle vom überschüssigen Calcium zu trennen.

Ist das betreffende Fluormetall in Wasser unlöslich, so bestimmt man zweckmäßig das Fluor nach S. 479, die Metalle dagegen in einer besonderen Portion nach vorheriger Austreibung des Fluors.

Die völlige Entfernung des Fluors kann man in den meisten Fällen durch Erhitzen der Verbindung mit reiner konz. Schwefelsäure oder, falls dies nicht gelingen sollte, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium erreichen.

Trennung der Flussäure von anderen Säuren.

Fluorwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Liegen Salze dieser Säuren vor, welche in Wasser löslich sind, so fällt man (bei Abwesenheit von Phosphorsäure) zuerst das Fluor durch salpetersaures

Calcium, dann im Filtrate das Chlor durch salpetersaures Silber.

Ist die Verbindung in Wasser unlöslich, so bestimmt man am besten Fluor und Chlor in zwei gesonderten Portionen nach früheren Angaben.

Fluorwasserstoffsäure und Borsäure. Die mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemachte Lösung wird mit überschüssigem essigsaurem Calcium versetzt. Den Niederschlag, welcher neben Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk etwas borsauren Kalk enthält, wäscht man aus und behandelt ihn nach S. 478 mit Essigsäure, um reines Fluorcalcium zu erhalten. In einer zweiten Portion bestimmt man das Bor als Borfluorkalium nach S. 411.[1])

Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure. Man schmilzt das Mineral mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Natronkali, kocht die erkaltete Masse mit Wasser und wäscht den ungelösten Rückstand zuerst mit heißem Wasser, dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak aus. Die wäßrige Lösung enthält alles Fluor als Fluoralkali, außerdem aber auch etwas kieselsaures Alkali und bei Gegenwart von Tonerde Alkalialuminat. Durch Erhitzen der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak erhält man einen gallertartigen Niederschlag, welcher den größten Teil der Kieselsäure und sämtliche Tonerde als Hydrate enthält und mit kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen wird. Das Filtrat versetzt man mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak, verdampft die Mischung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, filtriert den hiedurch entstandenen, aus kieselsaurem Zink und Zinkoxydhydrat bestehenden Niederschlag ab, und bestimmt im Filtrate das Fluor nach S. 478 als Fluorcalcium.

Behufs Bestimmung der Kieselsäure vereinigt man den zuerst erhaltenen ungelösten Rückstand, den durch

---

1) S. auch Ditte, Ann. ch. (5) 4. 549.

kohlensaures Ammoniak entstandenen Niederschlag und den Zinkniederschlag und zersetzt dieselben durch Salzsäure.

In Silikaten, welche durch Schwefelsäure völlig zersetzbar sind, kann das Fluor natürlich auch nach S. 479 bestimmt werden.

Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure und Borsäure. Die Substanz wird mit kohlensaurem Kalium geschmolzen und die Schmelze wie bei der Trennung des Fluors von der Kieselsäure behandelt. Das letzte alkalische Filtrat, welches das Fluor als Fluormetall, das Bor als borsaures Kalium enthält, teilt man in zwei Teile; in dem einen bestimmt man das Fluor als Fluorcalcium (s. Trennung des Fluors von der Borsäure S. 482), in dem anderen Teil wird das Bor als Borfluorkalium bestimmt. Die Menge der Kieselsäure ist ebenso wie bei der vorhergehenden Trennung zu ermitteln.

Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. 1) Sind beide Säuren in Form von Alkalisalzen vorhanden, so kann man das Fluor als Fluorcalcium abscheiden, muß aber hiebei das Chlorcalcium in möglichst geringem Überschusse anwenden. Die Schwefelsäure wird aus dem angesäuerten Filtrate[1]) durch Chlorbarium gefällt.

2) Unlösliche Verbindungen schmilzt man mit kohlensaurem Natronkali; die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und eingedampft, um die Flußsäure zu entfernen.[2]) Den Rückstand löst man in Salzsäure und bestimmt hierauf die Schwefelsäure in bekannter Weise.

Das Fluor ist in einer besonderen Portion nach S. 479 direkt zu bestimmen.

1) Ein kleiner Teil des SO_4 kann auch in dem zweiten Filtrate, welches man beim Wegwaschen des Essigsauren Kalks bekommt, enthalten sein. S S. 478.

2) Bei Gegenwart von Fluor könnte mit dem schwefelsauren Barium Fluorbarium ausfallen. — S. hiezu Ehrenfeld, Ztg. **29. 440.**

Fluorwasserstoffsäure und Phosphorsäure. 1) Sind beide Säuren an Alkalien gebunden, so versetzt man die konzentrierte wäßrige Lösung mit einer konzentrierten Lösung von säurefreiem, salpetersaurem Silber. Reagiert die Lösung dann sauer, so fügt man reines kohlensaures Silber hinzu bis zur neutralen Reaktion. Den aus phosphorsaurem Silber bestehenden Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn mit möglichst wenig Wasser aus und bestimmt in demselben die Phosphorsäure. Aus dem Filtrate entfernt man durch Zusatz von Chlornatrium das überschüssige Silber und fällt dann das Fluor durch Chlorcalcium.

2) In Verbindungen, welche in Wasser unlöslich sind, aber durch Säuren vollständig zersetzt werden, bestimmt man am besten beide Säuren in gesonderten Portionen, indem man einerseits das Fluor in Fluorsilicium (S. 479), andererseits die Phosphorsäure in phosphormolybdänsaures Ammoniak verwandelt.[1])

3) Durch Säuren nicht zersetzbare Verbindungen schmilzt man mit kohlensaurem Kalium unter Zusatz von Kieselsäure.[2]) Die erkaltete Schmelze zieht man mit heißem Wasser aus, fällt die gelöste Kieselsäure durch kohlensaures Ammoniak, dampft das Filtrat ein und trennt Fluor und Phosphorsäure nach (1). Ein Teil der Phosphorsäure wird übrigens in dem in Wasser unlöslichen Rückstande enthalten sein und muß gesondert bestimmt werden.

Fluorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure. Man zersetzt eine Probe des Silikats durch Flußsäure (S. 405), verdampft nach Zusatz von Schwefelsäure, löst den Rückstand in Salpetersäure und scheidet die Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak ab. Eine zweite Portion behandelt man nach S. 482 (Trennung von Fluorwasserstoffsäure und Kieselsäure).

---

1) Analyse von Phosphoriten: R. Fresenius Z. 6. 404.

2) Die Gegenwart von Kieselsäure erleichtert die Zersetzung des Fluormetalls. (Rose, Anal. Ch. 6. Aufl. II. 578.)

In dem letzten alkalischen Filtrate muß das Fluor von der in Lösung gegangenen Phosphorsäure nach S. 484 (1) getrennt werden, bevor man es als Fluorcalcium abscheiden kann. Die Kieselsäure wird nach S. 482 bestimmt.

Beispiele: Flußspat (F_2Ca), Kryolith (AlF_6Na_3), Topas (kieselsaures Aluminium mit Kieselfluoraluminium) usw.

Geringe Mengen von Fluor finden sich meist in den Mineralien: Apatit, Phosphorit, Wavellit, Lepidolit, Leukophan, Glimmer, Amphibol, Pyrochlor, Apophyllit.

Kohlenstoff. C.

(At. G. 12.)

Der Kohlenstoff findet sich in der Natur in krystallisierter Form als Diamant (farblose, reguläre Krystalle vom sp. G. 3,5) und als Graphit (grauglänzende, hexagonale Blättchen vom sp. G. 2,17—2,3), im amorphen Zustande in den natürlichen Kohlen (Anthracit, Steinkohle, Braunkohle) und endlich als wesentlicher Bestandteil der organischen (Kohlenstoff-)Verbindungen aus welchen sich der tierische und pflanzliche Körper aufbaut.

Auf künstlichem Wege erhält man krystallisierten Kohlenstoff in der Form des Graphits beim Ausschmelzen des Eisens aus den Erzen im Hochofen und als Diamant, wenn man geschmolzenes, mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen unter starkem Drucke abkühlen läßt.[1]) Amorpher Kohlenstoff (sp. G. 1,5—1,8) entsteht in Form von Koks, Holzkohlen, Ruß usw. bei der trockenen Destillation und bei der unvollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Stoffen.

1) Moissan, C. r. **116.** 218. — Franck (Stahl und Eisen **16.** 585) fand dann auch im gewöhnlichen Stahl mikroskopische Diamanten.

Der krystallisierte wie der amorphe Kohlenstoff ist unschmelzbar und unlöslich in allen (sonst üblichen) Lösungsmitteln. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt er zu Kohlendioxyd; die Temperatur, bei welcher sich die einzelnen Arten des Kohlenstoffs entzünden, ist jedoch für die verschiedenen Varietäten eine sehr verschiedene. Während der amorphe Kohlenstoff verhältnismäßig leicht zu brennen beginnt, entzündet sich der Diamant erst bei ca. 1000° und der Graphit bedarf noch weit höherer Temperatur zu seiner Verbrennung.

Der Kohlenstoff zeichnet sich vor allen übrigen Elementen durch die außerordentliche Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen aus, die in der Regel unter der allgemeinen Bezeichnung „Organische Verbindungen" zusammengefaßt werden. Das Kohlenoxyd, die Kohlensäure und deren Salze werden (in zwar traditioneller, aber willkürlicher Weise) meist noch mit den anorganischen Verbindungen abgehandelt, während man die Oxalsäure und die Cyanverbindungen infolge ihres Verhaltens gewissermaßen als Übergangsglieder von den anorganischen zu den organischen Verbindungen betrachten kann.

Von besonderer Wichtigkeit für die chemische Analyse erscheinen die folgenden Verbindungen des Kohlenstoffs; dieselben sollen in nachstehender Reihenfolge besprochen werden:

1) Kohlenoxyd
2) Kohlensäure } und deren Salze
3) Oxalsäure }
4) Cyanverbindungen
5) Ameisensäure }
6) Essigsäure }
7) Bernsteinsäure }
8) Weinsäure } und deren Salze.
9) Traubensäure }
10) Citronensäure }

Charakteristische Reaktionen, wie wir sie für die unter 5—10 aufgeführten Säuren besitzen, finden sich

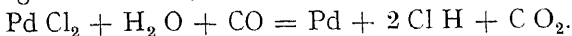
nicht bei allen organischen Verbindungen und wir sind für die Analyse der zahllosen Kohlenstoffverbindungen gewöhnlich auf die quantitative Bestimmung ihrer Elementarzusammensetzung angewiesen. Die Ausführung solcher „Elementar-Analysen" sowie die Analyse von Gasgemengen (Rauch-, Heiz-, Leucht-Gas usw.), welche Kohlenstoffverbindungen enthalten, sollen am Schlusse besprochen werden.

Kohlenoxyd (CO).

Kohlenoxyd entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle und kohlenstoffhaltigen Substanzen, bei der trockenen Destillation von Steinkohlen (Leuchtgas!), beim Erhitzen von kohlensauren Salzen mit Kohle, beim Glühen von oxalsauren Salzen, bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf manche organische Verbindungen (z. B. Oxalsäure, Blutlaugensalz) usw.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses Gas vom spez. Gew. 0,967, welches von Wasser nur wenig, leichter von Alkohol, sehr leicht von einer salzsauren oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung absorbiert wird. Es wirkt in höchstem Grade giftig; von tierischem Blut wird es bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht aufgenommen,[1] beim Erhitzen aber wieder abgegeben.

Aus Palladiumchlorürlösung scheidet das Kohlenoxydgas schwarzes, metallisches Palladium ab:

$$Pd\,Cl_2 + H_2\,O + CO = Pd + 2\,Cl\,H + C\,O_2.$$

Diese Reaktion kann man zum Nachweise des Kohlenoxyds in der Luft (z. B. bei Ausströmung von Leuchtgas oder Wassergas) benützen: Man saugt die Luft zuerst durch Bleiacetatlösung, um sie von Schwefelwasserstoff zu befreien, sodann durch Palladiumchlorür. Will man sich einfach eines mit Palladiumlösung ge-

---

1) Spectroskopischer Nachweis des Kohlenoxyds im Blute und mit Hilfe von Blut: H. W. Vogel, B. **10.** 792. — **11.** 235. — Wolffhügel, Zts. f. Biologie **14.** 506. — Hempel, **18.** 399.

tränkten Papierstreifens als Reagens bedienen, so muß durch Controlversuch mit Bleipapier die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff konstatiert werden.

Auch ammoniakalische Silberlösung wird durch Kohlenoxyd energisch reduziert.

Kohlenoxyd ist leicht entzündbar und verbrennt dann mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd (CO_2),

Reines (kohlensäurefreies) Kohlenoxyd erzeugt in Kalkwasser keine Trübung (Unterschied von Kohlensäure).

Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft wurde von v. Fodor[1]) angegeben:

Man schüttelt 10—12 Liter Luft in einer verschlossenen Flasche 15—20 Minuten mit mäßig verdünntem Blute, bringt hierauf das Blut in ein Kölbchen, durch welches man reine (durch Chlorpalladiumlösung gewaschene) Luft saugt und erhitzt es rasch zum Sieden. Das hiebei aus dem Blute entweichende Kohlenoxyd leitet man der Reihe nach durch Bleizuckerlösung, verdünnte Schwefelsäure und Palladiumchlorürlösung. Das ausgeschiedene metallische Palladium wird nach dem Auswaschen in Königswasser gelöst, die Lösung verdampft, und der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen. Der Gehalt dieser Lösung an Paladium wird durch Titration mit einer Jodkaliumlösung ermittelt, welche im Liter 1,484 g reines Jodkalium enthält, von der also 1 ccm derjenigen Menge von metallischem Palladium entspricht, welche durch 0,1 ccm Kohlenoxydgas ausgeschieden wird. (S. S. 461.)

Über die Bestimmung auf gasometrischem Wege s. unter „Analyse von Rauchgas usw."

Kohlendioxyd (CO_2) und **Kohlensäure** ($CO_3 H_2$).

Das Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid, in der Regel einfach Kohlensäure genannt) entströmt an

1) Z. **20.** 574. — S. auch Gruber, Sitz.-Ber. d. k. b. Akad. d. W. **11.** 203.

manchen Orten in großen Mengen aus der Erde, z. B. in der Rheingegend, bei Eyach usw.; es findet sich in geringer Menge in der Luft und mehr oder minder reichlich in den verschiedenen Gewässern, besonders reichlich in den sogenannten Säuerlingen oder Sauerbrunnen. An Basen gebunden ist es in den kohlensauren Salzen, welche in Form von Kalkstein, Dolomit usw. einen bedeutenden Anteil unserer festen Erdrinde ausmachen.

Kohlendioxyd entsteht bei den verschiedenstenOxydationsvorgängen auf organischem Gebiete (Atmen von Menschen und Tieren), bei der Verbrennung von Heiz- und Beleuchtungs-Materialien, ferner bei der trockenen Destillation derselben, bei der Gährung usw.; im großen wird es gewonnen durch Aufsammeln (Verdichtung) des natürlichen Kohlendioxyds oder es wird dargestellt aus kohlensaurem Kalk (Marmor, Kalkstein) durch Zersetzung mit verdünnten Säuren oder durch Glühen (Brennen) desselben, auch durch Brennen von Magnesit.

Kohlendioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses, säuerlich riechendes Gas vom spez. Gewicht 1,524, welches sich durch starken Druck und gleichzeitige Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit[1]) und schliesslich zu einer weißen, schneeartigen Masse verdichten läßt. Brennende Körper erlöschen im Kohlensäuregas.

Von Wasser und von Alkohol wird das Gas je nach der Temperatur und dem Drucke in größerer oder geringerer Menge absorbiert: 1 Vol. Wasser kann unter gewöhnlichem Luftdruck bei 0° 1,79 Vol., bei 20° 0,9 Vol. Kohlendioxyd aufnehmen; 1 Vol. Alkohol absorbiert bei 3,2° 4 Vol., bei 22,6° 2,8 Vol. des Gases. Kohlensäurehaltiges Wasser rötet Lackmus p a p i e r nur vorübergehend und färbt Lackmus t i n k t u r weinrot. Beim Schütteln noch leichter beim Erhitzen gibt es das Kohlendioxyd wieder ab.

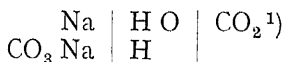
---

1) Untersuchung der flüssigen Kohlensäure des Handels: Lange, Ind. **23.** 530.

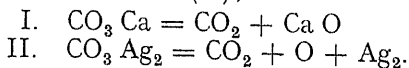
Von ätzenden Alkalien und alkalischen Erden wird das Kohlendioxyd bei Gegenwart von Wasser sehr leicht vollständig absorbiert unter Bildung der entsprechenden kohlensauren Salze (Carbonate).

Das Hydrat des Kohlendioxyds, die eigentliche Kohlensäure ($CO_3 H_2$), ist höchst unbeständig; sobald man dasselbe aus den Salzen (Carbonaten) frei macht, zerfällt es größteneils sofort in Kohlensäureanhydrid und Wasser. Wir kennen jedoch zwei Reihen von Salzen, welche diesem Hydrate entsprechen.

Die sauren (sogen. doppelt-) kohlensauren Salze ($CO_3 H Me$) sind alle in Wasser löslich; sie gehen beim Glühen, aber auch schon beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösung unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser in neutrale Carbonate über:

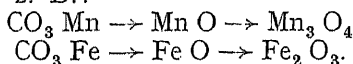
$$\begin{array}{r|l|l} Na & H\,O & CO_2 \\ CO_3\,Na & H & \end{array}$$ [1]

Von den neutralen (einfach-) kohlensauren Salzen ($CO_3 Me_2$) sind nur die der Alkalien in Wasser löslich. Die Lösung derselben reagiert stark alkalisch. Kohlensaures Kalium ($CO_3 K_2$)[2] und kohlensaures Natrium ($CO_3 Na_2$) geben beim Glühen keine Kohlensäure ab. Alle übrigen kohlensauren Salze zerfallen beim Glühen (mehr oder minder leicht) in Kohlendioxyd und Metalloxyd (I), oder Kohlendioxyd Metall und Sauerstoff (II); z. B.:

$$\text{I.}\quad CO_3\,Ca = CO_2 + Ca\,O$$
$$\text{II.}\quad CO_3\,Ag_2 = CO_2 + O + Ag_2.$$

---

1) Man pflegt speziell bei Mineralwasseranalysen diese beim Erhitzen entweichende Kohlensäure als halbgebundene zu bezeichnen. — Nachweis freier und halbgebundener Kohlensäure mittelst Neßler's Reagens: Salzer, Z. **20.** 225.

2) Elektrolysiert man eine gesättigte Lösung von Kaliumcarbonat bei niedriger Temperatur, so fällt bläulich weißes Kaliumpercarbonat ($(CO_3 K)_2$) [ähnlich dem überschwefelsauren Kalium S. 392] aus: Constam und v. Hansen, Z. El. **3.** 137. 445. — Betr. anderer „überkohlensaurer" Salze s. Wolffenstein und Peltner, B. **41.** 280.

In einzelnen Fällen erleidet das (nach I) entstandene Metalloxyd weitere Veränderung durch gleichzeitige Oxydation, z. B.:

$$CO_3\,Mn \rightarrow Mn\,O \rightarrow Mn_3\,O_4$$
$$CO_3\,Fe \rightarrow Fe\,O \rightarrow Fe_2\,O_3.$$

Die Carbonate der schweren Metalle, welche beim Vermischen der betreffenden Metallsalzlösungen mit kohlensauren Alkalien sich ausscheiden, sind vorwiegend basische Salze.

Reaktionen

auf nassem Wege (Versuchslösung $CO_3\,Na_2$):

Verdünnte Säuren entwickeln aus kohlensauren Salzen (fest oder in wässeriger Lösung) Kohlendioxyd;[1]) z. B.:

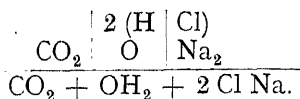
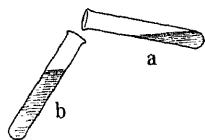
$$\begin{array}{c|c|l} & 2\,(H & Cl) \\ CO_2 & O & Na_2 \\ \hline \end{array}$$
$$CO_2 + OH_2 + 2\,Cl\,Na.$$

Hält man das Röhrchen a, in welchem die Zersetzung des kohlensauren Salzes vorgenommen wird, über ein zweites mit klarem Kalk- oder Baritwasser gefülltes Röhrchen b, in der Weise, wie dies durch Fig. 44 angedeutet wird, so sinkt das Kohlendioxyd, welches spezifisch schwerer ist als die Luft, in das Röhrchen b herunter und veranlaßt hier (namentlich beim Umschütteln von b) eine Trübung (Ausscheidung von unlöslichem Carbonat); z. B.:

Fig. 44.

$$CO_2 + Ba\,(OH)_2 = CO_3\,Ba + H_2\,O.$$

Chlorcalcium fällt aus den kalten Lösungen der kohlensauren Alkalien weißes gallertartiges kohlensaures Calcium ($CO_3\,Ca$), welches in Wasser nicht völlig un-

1) Die Mineralien Magnesit (CO_3Mg), Dolomit ($CO_3Ca\,CO_3\,Mg$) und Siderit ($CO_3\,Fe$) brausen erst beim Erwärmen mit verdünnten Säuren auf.

löslich ist. Durch Erhitzen der Mischung (auch durch längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur) wird das Calciumcarbonat krystallinisch und unlöslich in Wasser; deshalb fällt auch, wenn man den in der Kälte entstandenen Niederschlag sofort nach der Fällung abfiltriert und das Filtrat zum Kochen erhitzt, nochmals eine kleine Menge von kohlensaurem Calcium aus.

Chlorbarium verhält sich ebenso.

Salzlösungen der übrigen Metalle, soweit sie letztere als Kationen enthalten, liefern gemäß früherer Angaben mit Alkalicarbonaten zumeist ebenfalls Niederschläge (Hydroxyde bei Al und Cr, basische Carbonate bei der Mehrzahl der anderen Metalle).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Menge des Kohlendioxyds in einem kohlensauren Salze kann man auf gewichtsanalytischem Wege ermitteln:

1) durch den Gewichtsverlust, welchen das betreffende Carbonat bei seiner Zersetzung erleidet;
2) durch die Gewichtszunahme von Absorptionsapparaten, in welche man das durch Zersetzung der Carbonate freigemachte Kohlendioxyd einleitet.

Als Wägungsform kann das kohlensaure Barium[1]) bezeichnet werden, in welches man hie und da die Kohlensäure bei der Analyse von Mineralwässern überführt.

Bestimmung des Kohlendioxyds aus dem Gewichtsverluste[2]) beim Glühen.

Enthält das betreffende kohlensaure Salz (wie z. B. CO_3 Ca) außer Kohlensäure keine anderen flüchtigen

1) S. auch Gooch u. Phelps, Z. anorg. **9.** 356.

2) Die früher häufig benützte Methode, Carbonate in besonders konstruierten Apparaten durch Säure zu zersetzen und die Menge

Bestandteile und gibt es beim Glühen für sich seine Kohlensäure vollständig ab, ohne daß der Rückstand weiter verändert wird, so wägt man dasselbe in einem Platin- oder Porzellan-Tiegel genau ab und glüht es anfangs schwach, später mit Teclu-Brenner oder, wenn nötig, über dem Gebläse, bis es keine weitere Gewichtsabnahme mehr erleidet. Der Gewichtsverlust ergibt direkt die Menge des Kohlendioxyds.

Ist das kohlensaure Salz wasserhaltig, so glüht man dasselbe in einer Kugelröhre und saugt die entweichenden Gase und Dämpfe durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr (s. später bei Wasserbestimmung). Subtrahiert man die Gewichtszunahme des letzteren von dem Glühverluste des Carbonats, so findet man die Menge des Kohlendioxyds.

Aus allen wasserfreien kohlensauren Salzen kann man die Kohlensäure dadurch vollständig austreiben, daß man die Carbonate mit Borax ($B_4 O_7 Na_2$) schmilzt:

Man schmilzt in einem Platintiegel eine genügende Menge Borax, läßt erkalten, wägt, fügt das trockene kohlensaure Salz hinzu und wägt abermals. Hierauf erhitzt man zuerst schwach, später stark, bis aus der geschmolzenen Masse keine Gasblasen mehr aufsteigen, läßt erkalten und wägt wieder. Der Gewichtsverlust ergibt auch hier direkt die Menge des Kohlendioxyds.

Bestimmung des Kohlendioxyds durch die Gewichtszunahme von Absorptionsapparaten.

a) Zersetzung auf trockenem Wege: [1])

a) Prinzip. Das kohlensaure Salz wird durch Schmelzen mit doppelt chromsauem Kalium zersetzt,

des CO_2 aus dem Gewichtsverluste der vorher gewogenen Apparate zu ermitteln (Methode Fresenius-Will), ergibt (namentlich bei kleineren Substanzmengen) wenig genaue Resultate; von den einschlägigen Publikationen seien hervorgehoben: Geißler, J. pr. **60.** 35. — Stolba, Dingl. **164.** 128. — W. v. Miller, Z. **17.** 76. — K. Daniel, Dissertation, München 1894. — Schenke, Ztg. **23.** 612.

1) Persoz, C. r. **53.** 239. — Hessert, Ann. **176.** 136.

das Kohlendioxyd durch Chlorcalcium getrocknet und in einem gewogenen Liebigschen Kaliapparate aufgefangen.

b) Ausführung. In eine etwa 25 cm lange Röhre aus schwer schmelzbarem Gase, welche am einen Ende zu einer Spitze ausgezogen und hier zugeschmolzen ist, bringt man zunächst einige größere Stücke doppelt chromsaures Kalium, dann eine Schicht feingepulverten Chromats, hierauf das feingepulverte kohlensaure Salz und schließlich wieder gepulvertes Chromat, so daß die Röhre nur zur Hälfte gefüllt ist. Hierauf mischt man das kohlensaure Salz möglichst innig mit dem chromsauren Kalium, stellt durch Aufklopfen der Röhre einen Kanal her, verbindet das offene Ende derselben durch einen Korkstopfen mit einem Chlorcalciumrohr, dieses mit einem gewogenen Kaliapparate, an welchem sich ein ebenfalls gewogenes Kaliröhrchen anschließt, und erhitzt dann die Röhre in einem Verbrennungsofen von vorn nach rückwärts, bis das chromsaure Kalium völlig geschmolzen und eine weitere Gasentwicklung nicht mehr zu bemerken ist. Dann bricht man die Spitze der Verbrennungsröhre ab, saugt einige Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, nimmt das Kaliröhrchen und den Kaliapparat weg und wägt beide nach dem Erkalten. Die Gewichtszunahme derselben ergibt die Menge des Kohlendioxyds. (Vgl. Elementaranalyse [Kohlenstoffbestimmung].)

b) Zersetzung auf nassem Wege.[1]

a) Prinzip. Das kohlensaure Salz wird durch verdünnte Salzsäure zersetzt, das gebildete Kohlendioxyd durch Chlorcalcium getrocknet und in gewogenen, mit Natronkalk gefüllten U-Röhren aufgefangen (Fig. 45).

---

1) Kolbe, Ann. **119.** 129. — Fresenius, Quant. Anal. — S. auch Volhard, Ann. **176.** 142. — Fresenius, Z. **14.** 174.

b) Ausführung.[1]) Das abgewogene kohlensaure Salz wird mit etwas Wasser in den Kolben A (Fig. 45) gebracht, auf welchem ein Rückflußkühler B luftdicht aufgesetzt ist. Mit dem Ende c des Kühlers setzt man durch einen Kautschukschlauch die mit Glasstückchen gefüllte U-Röhre d in Verbindung, in welche man soviel konzentrierte Schwefelsäure ein-

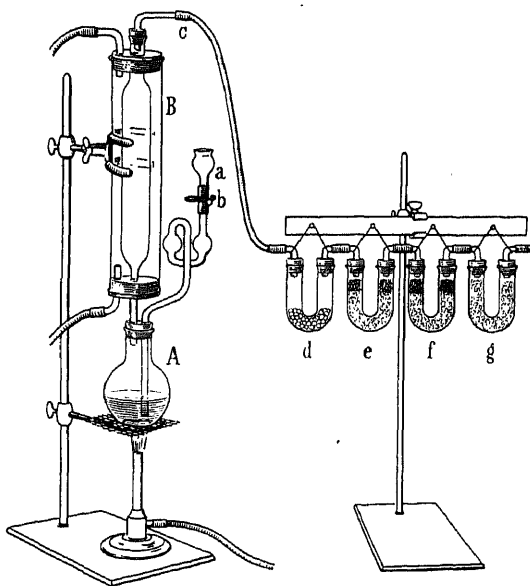



Fig. 45.

gefüllt hat, daß an dieser der Gang der Gasentwicklung beobachtet werden kann. Die U-Röhren e und f sind zum größten Teil mit Natronkalk, an ihren beiden Enden aber mit Chlorcalcium gefüllt und vorher gewogen worden. Die Röhre g enthält in dem f zu-

1) Nach Classen, Z 15. 288. — Für sehr genaue Bestimmungen ist der von Fresenius (l. c.) angegebene komplizierte Apparat zu empfehlen.

gewandten Schenkel Natronkalk, in dem anderen dagegen Chlorcalcium; sie soll die Röhre f vor der Aufnahme von Wasser und Kohlensäure aus der Luft schützen.

Nachdem der ganze Apparat luftdicht zusammengestellt ist, läßt man durch die Trichterröhre a verdünnte Salzsäure tropfenweise in den Kolben A einfließen, bis bei gewöhnlicher Temperatur eine weitere Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten ist, verschließt hierauf den Quetschhahn bei b und erhitzt den Inhalt von A bis zum Sieden. Schließlich entfernt man den Trichter, öffnet den Quetschhahn und saugt kurze Zeit kohlensäurefreie Luft durch den Apparat. Die Gewichtszunahme der beiden Röhren e und f ergibt die Menge des Kohlendioxyds.

Will man nach dieser Methode die in einem Mineralwasser[1]) enthaltene Kohlensäure bestimmen, so scheidet man dieselbe zunächst in Form von kohlensaurem Calcium ab.

Abscheidung der Kohlensäure aus Mineralwassern durch Kalkhydrat:[2])

Man bringt in den Kolben des Apparates (Fig. 45) ca. 3^g frisch bereiteten, kohlensäurefreien Kalkhydrats,[3]) tariert den verschlossenen Kolben, läßt das kohlensäurehaltige Wasser unter Umschwenken einfließen, verschließt wieder, wägt den Kolben samt Inhalt und erfährt so die Menge des angewendeten Wassers. Dann erhitzt man den lose verschlossenen Kolben einige Zeit im Wasserbade, um den anfangs entstandenen amorphen kohlensauren Kalk in die unlösliche, krystallinische Modifikation überzuführen, läßt erkalten und absitzen,

---

1) Probeentnahme aus wenig zugänglichen Behältern von Säuerlingen: Zaleski, Ztg. **20.** 663. — Schöpfapparat: C. G. Müller, Z. ang. **1900.** 388.

2) R. Fresenius, Z. **2.** 56.

3) Enthält das Wasser auch Alkalibicarbonate, so muß noch Chlorcalcium zugefügt werden.

gießt die klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab, wirft dann das Filter wieder in den Kolben, fügt diesen in den oben abgebildeten Apparat ein und bestimmt die Kohlensäure in der dort beschriebenen Weise.

Kohlensaures Barium. Die in Mineralwassern enthaltene Kohlensäure kann auch, falls in dem Wasser andere durch Barium fällbare Substanzen nicht enthalten sind, in Form von kohlensaurem Barium abgeschieden und bestimmt werden.

Man erhitzt eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung kurze Zeit zum Kochen, filtriert und bringt eine zur Bindung sämtlicher Kohlensäure mehr als hinreichende Menge derselben in einen Kolben. Diesen tariert man, läßt das kohlensäurehaltige Wasser einfließen, wägt den Kolben samt Inhalt und erfährt so die Menge des angewendeten Wassers. Hierauf erhitzt man den lose verschlossenen Kolben 1½—2 Stunden im kochenden Wasserbade, läßt absitzen, gießt die klare Flüssigkeit (möglichst vor Luftzutritt geschützt) [1]) durch ein kleines Filter ab, wäscht den Niederschlag im Kolben durch Dekantieren mit Wasser aus, dem wenig kohlensäurefreies Ammoniak zugesetzt wurde, bringt ihn schließlich aufs Filter, trocknet, glüht s c h w a c h und wägt ihn.

Enthält das Mineralwasser außer Kohlensäure noch andere, durch Chlorbarium fällbare Körper (z. B. schwefelsaure Salze), so bestimmt man in dem nach obigen Angaben erhaltenen Niederschlage das Kohlendioxyd nach der Methode von Fresenius (Classen) S. 495.

Bei dieser wie bei der vorhergehenden Methode (Abscheidung durch Kalkhydrat) wird die G e s a m t - m e n g e der in dem Wasser enthaltenen (freien und gebundenen) Kohlensäure bestimmt. Vgl. die Anm. S. 490.

---

1) Anwendung von Xylol zu diesem Zwecke: Gooch und Phelps, Z. anorg. **9.** 356.

Massanalytische Bestimmung.[1])

Alkalimetrische Bestimmung des Kohlendioxyds in der Luft.[2])

a) Prinzip. Man saugt ein abgemessenes Volumen der Luft durch überschüssiges Baritwasser von bekanntem Gehalte, bestimmt den Überschuß des Barithydrats durch Titration mittelst Salzsäure und kann dann die Menge des Kohlendioxyds berechnen.

b) Maßflüssigkeiten. Baritwasser: 7 g reinstes krystallisiertes Barithydrat in 1 Liter Wasser; 1 ccm dieser Lösung entspricht ungefähr 0,5 ccm CO_2 von 0° und bei 760 mm.

$\frac{1}{20}$-n-Salzsäure (1,823 g ClH im Liter), dieselbe ist annähernd äquivalent obigem Baritwasser; ihr Wirkungswert[3]) muß in passender Weise genau kontrolliert werden.

Man stellt die Beziehung dieser beiden Lösungen zu einander fest, indem man 25 ccm des klaren Baritwassers in ein Kölbchen gibt, mit dem Indikator versetzt und aus einer Bürette unter häufigem Umschütteln die Salzsäure zufließen läßt bis zur Entfärbung.

c) Indikator: Phenolphtalëin, welches durch Barithydrat eine intensiv rote Farbe erhält; diese Färbung verschwindet aber, sobald alles Bariumhydroxyd neutralisiert ist.

d) Ausführung. Man benützt den Apparat Fig. 39 S. 365. In die Röhre A wird ein abgemessenes, überschüssiges Volumen des Baritwassers gebracht,

---

1) Betreffs der alkalimetrischen Bestimmung von kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden s. S. 93—96.

2) Prinzip von Pettenkofer, Ann. Suppl. **2.** 23. — S. betreffs der Ausführung auch Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse: Methode Hesse. — Lebedinzeff, Z. **30.** 267. — Absorption durch Sodalösung mit Phenolphtalëin als Indikator: Rosenthal, Z. **36.** 331.

3) Je 1 ccm $\frac{1}{20}$-n-Salzsäure ist äquivalent 0,0011 g oder 0,5598 ccm CO_2 (von 0° und 760 mm). Wer häufig solche Bestimmungen auszuführen hat, wird zweckmäßig den Gehalt der Säure so abändern, daß 1 ccm derselben genau äquivalent ist entweder 1 mg oder 0,5 ccm CO_2.

durch welches man dann ein bestimmtes Volumen[1]) der zu untersuchenden Luft in langsamem Strome mittelst eines Aspirators saugt. Hierauf spült man den Inhalt der Röhre rasch in einen Kolben, fügt Phenolphtalëin hinzu und titriert langsam, unter beständigem Umschwenken den Überschuß des Barithydrats mit der Salzsäure. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure wird subtrahiert von demjenigen Volumen Säurelösung, welches der Gesamtmenge des angewendeten Baritwassers entsprechen würde; die Differenz, multipliziert mit dem in der Anmerkung bezeichneten Faktor, ergibt die Menge des Kohlendioxyds in Grammen oder Kubikzentimetern.

Alkalimetrische Bestimmung der Gesamt-Kohlensäure im Wasser.

a) Prinzip. Man führt sämtliche Kohlensäure durch Erwärmen des Wassers mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung in kohlensaures Calcium ($CO_3 Ca$) über und bestimmt die Menge des letzteren alkalimetrisch.

b) Maßflüssigkeiten. $\frac{1}{10}$-n-Salzsäure (S. 90) und $\frac{1}{10}$-n-Alkalilauge (S. 92).

c) Indikator: Phenolphtalëin (S. 88).

d) Ausführung. Man scheidet zunächst aus einer abgewogenen Menge des Wassers die Kohlensäure durch eine ammoniakalische Chlorcalciumlösung ganz ebenso ab wie dies S. 497 (Wägungsform: kohlensaures Barium) beschrieben wurde. Der Niederschlag wird unter möglichster Abhaltung der Luft zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und vom Filter in einen Kolben gespritzt. Hier kocht man ihn mit Wasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, läßt tropfenweise aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure in mäßigem

[1]) Über die Messung dieses Volumens s. S. 366.

Überschusse zufließen, vertreibt durch Erhitzen die Kohlensäure, fügt 2—3 Tropfen Phenolphtalëin hinzu und titriert schließlich den Überschuß der Salzsäure durch $\frac{1}{10}$ Normallauge zurück. Wurden a ccm der Säure angewendet und b ccm der Lauge verbraucht, so findet man die Menge x des Kohlendioxyds aus der Proportion:

$$1000 : 2,2 = (a—b) : x.$$

Gasometrische Bestimmung.

Behufs gasometrischer Bestimmung der Kohlensäure in ihren Salzen zersetzt man letztere in einem kleinen Kölbchen, welches mit einer (Quecksilber oder Wasser enthaltenden) Meßröhre (z. B. derjenigen des „Nitrometers" S. 140) luftdicht verbunden ist. Das frei werdende Kohlendioxyd treibt ein mit ihm gleiches Volumen Luft aus dem Zersetzungsgefäße in die Meßröhre über, das hier unter Atmosphärendruck gebracht und unter Ablesung von Thermometer- und Barometerstand gemessen wird. Zu dem so ermittelten Volumen der Kohlensäure ist jedoch bei genauen Arbeiten noch jenes hinzu zu addieren, welches von der Zersetzungsflüssigkeit in Lösung erhalten wird;[1]) sodann reduziert man auf 0° und 760 mm und berechnet hieraus das Gewicht des Kohlendioxyds.

Zus Ausführung kann der Apparat S. 140 Fig. 31 benützt werden; betreffs anderer Apparate, die vorgeschlagen wurden, verweisen wir auf die Original-Literatur.[2])

Die gasometrische Bestimmung des Kohlendioxyds in Gasgemengen wird bei der Analyse von Rauchgas usw. besprochen werden.

---

[1]) Tabelle hiezu: Dietrich, Z. **4.** 145.

[2]) Scheibler, Anleitung zum Gebrauche des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde. Berlin 1862. — Dietrich, Z. **3.** 162. **4.** 141. **5.** 49. — Rumpf, Z. **6.** 398. — Gawalowski, Z. **18.** 244. — Sonden, Z. **22.** 23. — Sidersky, Z. **26.** 336. Jäger u. Krüß, Z. **27.** 721. — Gantter, Z. **32.** 553. — S. besonders auch Lunge u. Rittener, Z. ang. **19.** 1849.

Trennungen.

Trennung der Kohlensäure von den Metallen.

Ermittelt man die Menge der Kohlensäure in ihren Salzen durch einfaches Glühen (s. S. 492) oder durch Zersetzung derselben mit Salzsäure (s. S. 494), so kann man im Rückstande gleichzeitig die Metalle bestimmen.

In den meisten Fällen werden jedoch die Metalle in einer besonderen Portion bestimmt, aus welcher man durch Erhitzen mit verdünnter Säure die Kohlensäure entfernt hat.

Trennung der Kohlensäure von anderen Säuren.

Im allgemeinen bestimmt man die Kohlensäure und die anderen Säuren in gesonderten Portionen nach früher angegebenen Methoden. Vor der Bestimmung der übrigen Säuren ist die Kohlensäure nötigenfalls durch Erhitzen der Substanz mit verdünnter Säure auszutreiben.

Ist die neben der Kohlensäure zu bestimmende Säure selbst sehr leicht flüchtig wie z. B. Schwefelwasserstoff oder Fluorwasserstoff, so müssen spezielle Bestimmungsmethoden angewendet werden.

Kohlensaure Salze und durch verdünnte Säuren zersetzbare Schwefelmetalle. 1) Man zersetzt das Gemenge in dem S. 495 dargestellten Apparate durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure und läßt die beiden entweichenden Gase nach dem Trocknen in gewogenen Röhren absorbieren, zunächst den Schwefelwasserstoff durch Kupfervitriolbimsstein, dann das Kohlendioxyd durch Natronkalk. (S. auch S. 380.)

2) Ist das Gemenge in Wasser löslich und sind beide Säuren an dasselbe Metall gebunden, so kann man auch in einer Portion die Menge des Schwefels durch ammoniakalische Silberlösung (s. S. 382), in einer zweiten die Menge des Metalls durch Zersetzung des Gemisches mit Schwefelsäure, Eindampfen der Lösung, Glühen und Wägen des Rückstandes bestimmen und

dann aus den gefundenen Zahlen die Menge der Kohlensäure berechnen.[1])

Kohlensaure Salze und Fluormetalle. 1) Sind die Salze in Wasser löslich, so fällt man nach S. 478 (Analyse von neutralem Fluormetall) durch Chlorcalcium. Aus dem ausgewaschenen und schwach geglühten Niederschlage zieht man in dort beschriebener Weise durch Essigsäure den kohlensauren Kalk aus und bestimmt in der erhaltenen Lösung die Menge des Calciums, woraus die Kohlensäure berechnet werden kann. Das ungelöst gebliebene Fluorcalcium wird nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

2) Aus Gemengen, welche in Wasser unlöslich sind, kann man ebenfalls durch verdünnte Essigsäure das kohlensaure Salz entfernen, folglich die Menge desselben ermitteln und im Rückstande dann das Fluor in bekannter Weise bestimmen.

Beispiele: Pottasche (CO_3K_2; kann schwefelsaures Kalium und Chlorkalium enthalten), Soda ($CO_3Na_2 \cdot 10\,H_2O$; öfter schwefelsaures Salz und Chlormetall enthaltend), Witherit (CO_3Ba), Kalkspat [Marmor] (CO_3Ca), Magnesit (CO_3Mg), Dolomit ($CO_3Ca \cdot CO_3Mg$), Zinkspat (CO_3Zn), Spateisenstein [Siderit] (CO_3Fe; häufig manganhaltig), Cerusit (CO_3Pb), Malachit [$(Cu\,OH)_2CO_3$], Kupferlasur ($CO_3Cu \cdot (Cu\,OH)_2CO_3$), Knochenasche (kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk), Mineralwasser usw.

Oxalsäure ($C_2O_4H_2$).

Oxalsaure Salze (besonders oxalsaurer Kalk und saures oxalsaures Kalium) finden sich ziemlich verbreitet im Pflanzenreiche.

---

1) Über direkte Bestimmung der gebundenen Kohlensäure neben Sulfiden etc. s. Hoenig u. Zatzek, M. f. Ch. **4.** 733. — Analyse von Soda-Rohlaugen, Dingl. **264.** 456. — Wertbestimmung von Pottasche, Ztg. **8.** 307. — S. auch Lunge u. Rittener, Z. ang. **19.** 1849.

Fabrikmäßig stellt man die Oxalsäure dar durch Schmelzen von Sägemehl mit Ätzkali oder Ätznatron.

Oxalsäure tritt sehr häufig als Oxydationsprodukt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Verbindungen (Zucker, Stärkemehl usw.) auf.

Die reine Oxalsäure bildet farblose, prismatische, monokline Krystalle von der Formel $C_2 O_4 H_2 \cdot 2 H_2 O$. Diese sind luftbeständig, verwittern aber über Schwefelsäure und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser vollständig. Erhitzt man die wasserfreie Säure vorsichtig, so kann man sie in feinen, weißen Nadeln sublimieren.

Völlig reine Oxalsäure verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Abscheidung von Kohle und ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die käufliche Oxalsäure enthält häufig kleine Mengen von Kalk oder von Alkalisalzen.

Die krystallisierte Oxalsäure löst sich in 8 T. kalten Wassers, sehr reichlich in heißem Wasser, ferner in 2,5 T. kaltem und in 1,8 T. kochendem Weingeist von 90%. Auch in Äther ist sie löslich.

Die Oxalsäure ist eine ziemlich starke, zweibasische Säure.[1]) Sie bildet neutrale und saure Salze (Oxalate), entsprechend den Formeln $C_2 O_4 Me_2$ und $C_2 O_4 H Me$.[2]) Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich; die neutralen Salze der alkalischen Erden und schweren Metalle sind in Wasser schwer oder unlöslich, viele derselben bilden mit den neutralen Alkalisalzen leicht lösliche Doppelsalze.

Reaktionen

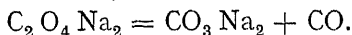
auf trockenem Wege:

Die oxalsauren Salze der Alkalien und der alkalischen Erden zerfallen schon bei schwachem Glühen unter Graufärbung in kohlensaures Salz und in Kohlen-

1) Nachweis anorganischer Säuren neben organischen mittelst Indikatoren: Gigli, Ztg. **23.** R. 301.

2) Aus Lösungen von gleichen Molekülen der sauren Alkalisalze und freier Oxalsäure krystallisieren sog. übersaure Salze aus z. B. $(C_2 O_4 HNH_4 \cdot C_2 O_4 H_2) + 2 H_2 O$.

oxydgas, welches entweicht und angezündet mit bläulicher Flamme brennt, z. B.:

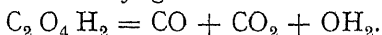
$$C_2\,O_4\,Na_2 = CO_3\,Na_2 + CO.$$

Bei den Alkalisalzen bleibt der Rückstand auch bei starkem Glühen unverändert. Er braust auf Zusatz von Säuren auf. (CO_2!)

Die Salze der alkalischen Erden hinterlassen dagegen bei sehr starkem Glühen alkalisch reagierendes Metalloxyd.

Die oxalsauren Salze der schweren Metalle liefern beim Glühen entweder Metalloxyd (Zink, Blei, Cadmium usw.) oder Metall (z. B. Silber);

auf nassem Wege:

Konzentrierte Schwefelsäure. Freie Oxalsäure und oxalsaure Salze schäumen beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf: Es entwickelt sich ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlendioxyd:

$$C_2\,O_4\,H_2 = CO + CO_2 + OH_2.$$

Dabei findet keine Schwärzung (Kohlenausscheidung) statt.

Braustein entwickelt aus freier Oxalsäure schon bei Gegenwart von Wasser, aus oxalsauren Salzen nach Zusatz von Schwefelsäure Kohlensäuregas (s. S. 138), nachweisbar durch Baritwasser.

Chlorcalcium fällt aus den Lösungen der freien Oxalsäure oder ihrer Salze weißes, krystallinisches oxalsaures Calcium ($C_2\,O_4\,Ca \cdot 3\,H_2\,O$). In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einigem Stehen. Derselbe ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure und in Salpetersäure; neutralisiert man diese Lösungen, so fällt wieder oxalsaures Calcium aus. [1]

1) Aus diesem Grunde fallen die oxalsauren Salze der alkalischen Erden ebenso wie die phosphorsauren Salze zusammen mit den Metallen der dritten Gruppe aus, wenn man die mineralsaure Lösung mit Ammoniak oder Schwefelammonium versetzt. (S. S. 190.)

Chlorbarium. S. S. 67.

Salpetersaures Silber fällt weißes, käsiges, oxalsaures Silber ($C_2O_4Ag_2$), fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

Essigsaures Blei: weißer Niederschlag von oxalsaurem Blei (C_2O_4Pb), sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Salpetersäure.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Die Oxalsäure wird gewichtsanalytisch nach einer der folgenden Methoden bestimmt:

1. Man scheidet sie in Form von oxalsaurem Calcium ab und bestimmt die Menge des in letzterem enthaltenen Calciumoxyds;

2. man ermittelt, wie viel metallisches Gold sie aus überschüssigem Goldsalze abzuscheiden vermag (s. S. 286);

ad 1. Abscheidung der Oxalsäure als oxalsaures Calcium:

Die Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Chlorcalcium in geringem Überschusse versetzt. Den entstandenen Niederschlag behandelt man nach S. 75. — Je 1 Mol. Calciumoxyd, das man beim Glühen erhält, entspricht 1 Mol. Oxalsäure.

ad 2. Reduktion von Goldsalzen durch Oxalsäure (vgl. S. 287):

Die Lösung[1]) der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes wird in einem Kolben[2]) mit einer möglichst neutralen Lösung von Goldchlorid (oder Natrium- bezw. Ammoniumgoldchlorid) zum Kochen erhitzt und dann einige Zeit an einem warmen Orte vor Staub geschützt

---

1) In Wasser unlösliche Salze löst man in möglichst wenig Schwefelsäure oder Salzsäure.

2) Da organische Substanzen, wie Fett, Staub etc. ebenfalls Goldsalze reduzieren, muß der Kolben zuerst mit Kalilauge ausgespült und dann mit Wasser gewaschen werden.

stehen gelassen. Hierauf filtriert man ab, wäscht das ausgeschiedene Metall mit heißem Wasser aus, glüht es (nach dem Trocknen) in einem Porzellantiegel und wägt. Je 2 At. Gold entsprechen 3 Mol. Oxalsäure.[1]

Massanalytische Bestimmung.

a) Prinzip. Oxalsäure wird bei Gegenwart von Schwefelsäure durch übermangansaures Kalium zu Kohlensäure oxydiert. Auf je 5 Mol. Oxalsäure werden hiebei 2 Mol. Permanganat verbraucht. (S. S. 138.)

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Permanganatlösung. (S. 138.) Als Titersubstanz dient reine krystallisierte Oxalsäure ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$).

c) Ausführung. Die verdünnte Lösung der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes wird mit einem großen Überschusse von reiner Schwefelsäure versetzt und auf 60° erwärmt. Dann läßt man die Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit bleibend schwach rot gefärbt erscheint.

Trennungen.

Trennung der Oxalsäure von den Metallen.

Säure und Metall werden zweckmäßig in zwei gesonderten Portionen bestimmt.

Die Menge des Metalls kann man in den meisten Fällen dadurch ermitteln, daß man eine abgewogene Probe des Salzes für sich glüht und den Rückstand wägt. Die Alkalien bleiben hiebei als kohlensaure Salze, die alkalischen Erden und die Mehrzahl der schweren Metalle als Oxyde zurück.

Schmilzt man irgend ein oxalsaures Salz mit einer abgewogenen Menge von Borax (s. S. 493), so ergibt die Gewichtszunahme des borsauren Natriums direkt die Menge des betreffenden Metalloxyds.

In Wasser unlösliche oxalsaure Salze kann man durch wiederholtes Kochen mit einer Lösung von

---

1) Rose, Anal. Ch. 6. Aufl. II. 767.

kohlensaurem Kalium oder Natrium vollständig zerlegen. Die Oxalsäure geht als oxalsaures Alkali in Lösung.

Trennung der Oxalsäure von anderen Säuren.

Oxalsäure und Kohlensäure. Man bestimmt die Kohlensäure nach der Methode von Fresenius (Classen) S. 494. Die im Zersetzungskolben verbliebene Flüssigkeit neutralisiert man mit kohlensaurem Natrium, fügt Essigsäure hinzu und fällt die Oxalsäure durch Chlorcalcium.

Oxalsäure und Halogen- (Cl, Br, J) **wasserstoffsäuren.** Die Oxalsäure wird aus der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung durch salpetersaures Calcium, das Halogen aus dem Filtrate durch salpetersaures Silber unter Zusatz von Salpetersäure gefällt.

Oxalsäure und Schwefelsäure. Beide Säuren sind nach den früher angegebenen Methoden in getrennten Portionen zu bestimmen.

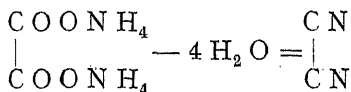
Oxalsäure und Phosphorsäure. Ebenso. — Soll die Phosphorsäure durch Magnesiamischung gefällt werden, so muß man vorher die Oxalsäure durch Glühen der Substanz zerstören und das hiebei entstandene kohlensaure Salz durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzen.

Beispiele: Oxalsäure ($C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$); Salze: Kalium- ($C_2O_4K_2 \cdot H_2O$), saures Kalium- [Sauerkleesalz] ($(C_2O_4HK)_2 \cdot H_2O$), Natrium- ($C_2O_4Na_2$), saures Natrium- ($C_2O_4HNa \cdot H_2O$), Ammon- ($C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$), saures Ammon- ($C_2O_4HNH_4 \cdot H_2O$), Calcium- ($C_2O_4Ca \cdot 3H_2O$; $C_2O_4Ca \cdot H_2O$), Barium- ($C_2O_4Ba \cdot H_2O$) Salz usw.

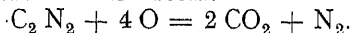
Cyanverbindungen.

Wenn man das Ammoniumsalz der eben besprochenen Oxalsäure glüht, so bildet sich ein

Gas, dem die Zusammensetzung $N \equiv C - C \equiv N$ zukommt:

$$\begin{array}{l} COONH_4 \\ | \\ COONH_4 \end{array} - 4\,H_2O = \begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array}$$

In diesem Gase ist das einwertige Radikal $- C \equiv N$, Cyan enthalten, das sich in einer Reihe von Verbindungen wiederfindet, die unter dem Namen „Cyanverbindungen" bekannt sind.

Das Cyangas (sp. G. 1,8) hat einen eigentümlich stechenden Geruch, wird von Wasser in ziemlicher Menge absorbiert, ist leicht entzündbar und verbrennt mit karmoisinroter Flamme unter Bildung von Kohlendioxyd und freiem Stickstoff:

$$C_2N_2 + 4\,O = 2\,CO_2 + N_2.$$

Von den Cyanverbindungen sind für die chemische Analyse von Wichtigkeit:

1.	Cyanwasserstoffsäure (Blausäure)	HCN	und deren Salze.
2.	Cyansäure	$HOCN$	
3	Schwefelcyanwasserstoffsäure	$HSCN$	
4.	Ferrocyanwasserstoffsäure	$Fe(CN)_6H_4$	
5.	Ferricyanwasserstoffsäure	$Fe(CN)_6H_3$	

Zu den Cyanverbindungen gehört ferner noch das Nitroprussidnatrium ($Fe(CN)_5(NO)Na_2 \cdot 2\,H_2O$), dessen charakteristisches Verhalten zu löslichen Schwefelmetallen und zu schwefligsauren Salzen bereits früher (S. 375 und 363) erwähnt wurde.

Cyanwasserstoffsäure [Blausäure] (H C N).

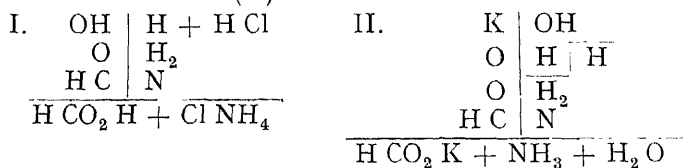
Die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) entsteht bei der Zersetzung des Amygdalins ($C_{20}H_{27}NO_{11}$), welches unter gewissen Bedingungen in Bittermandelöl, Glucose und Blausäure zerfällt. Manche Pflanzenteile z. B. Kirschlorbeerblätter liefern bei der Destillation mit Wasser ein blausäurehaltiges Destillat.

Dargestellt wird die Blausäure aus gelbem Blutlaugensalz ($Fe(CN)_6K_4$), indem man dasselbe in einem

Destillationsapparate durch verdünnte Schwefelsäur zersetzt.[1]) Hierdurch erhält man als Destillat zunächst eine wasserhaltige Säure, aus welcher man durch Schütteln mit festem Chlorcalcium das Wasser entfernen und so wasserfreie Säure gewinnen kann.

Die wasserfreie (absolute) Blausäure ist eine farblose, nach bitteren Mandeln riechende, äußerst giftige Flüssigkeit, welche bei 7° das spez. Gewicht 0,705 hat, Lackmuspapier nur vorübergehend schwach rötet und bei 26,1° siedet. Die flüssige wie die dampfförmige Säure ist brennbar. Mit Wasser, Weingeist und Äther mischt sie sich in jedem Verhältnisse.

Sowohl die absolute als die wäßrige Blausäure sind äußerst leicht zersetzbar, wenn sie vollkommen rein sind. Es bildet sich ein brauner Absatz und gleichzeitig entsteht Ammoniak oder in der verdünnten Säure ameisensaures Ammoniak. Mischt man dagegen der Blausäure eine *sehr geringe* Menge einer Mineralsäure bei, so hält sie sich ziemlich lange Zeit unverändert. Durch *größere* Mengen von Mineralsäuren wird sie in Ameisensäure und Ammonsalz (I), durch ätzende Alkalien in ameisensaures Alkali und freies Ammoniak (II) verwandelt:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{r|l} OH & H + H\,Cl \\ O & H_2 \\ H\,C & N \\ \hline \multicolumn{2}{c}{H\,CO_2\,H + Cl\,NH_4} \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{r|l} K & OH \\ O & H \mid H \\ O & H_2 \\ H\,C & N \\ \hline \multicolumn{2}{c}{H\,CO_2\,K + NH_3 + H_2O} \end{array}$$

Die *Salze* der Cyanwasserstoffsäure entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Halogenverbindungen der betreffenden Metalle (z. B. das Cyankalium $K\,C\,N$, dem Chlorkalium, $K\,Cl$ usw.) und werden ähnlich den Chloriden und Chlorüren als Cyanide und Cyanüre bezeichnet. Auch gegen Silbersalze verhalten sich die Cyanmetalle wie die Salze der Halogenwasserstoffsäuren,

1) S. besonders Wöhler, Ann. 73. 218.

so daß das Radikal Cyan als Analogon der Halogene erscheint.

Die Cyanverbindungen der Alkalien und der alkalischen Erden sind in Wasser löslich mit stark alkalischer Reaktion; letztere wird veranlaßt durch Hydrolyse:

$$KCN + HOH \rightleftarrows KOH + HCN$$

und durch das wesentlich verschiedene Verhalten der beiden Produkte in Bezug auf Jonisation: KOH ist in Normal-Lösung zu 77% dissoziiert, HCN dagegen sogar in $\frac{1}{10}$-n-Lösung nur zu 0,01%, die Wirkung der Hydroxyl-Jonen auf das Reagenspapier muß also stark überwiegen, andererseits aber macht sich die Blausäure als solche bemerkbar: die Lösungen zeigen schon nach kurzem Stehen an der Luft den charakteristischen Blausäuregeruch, wobei die Kohlensäure der Luft (durch Bildung von Alkalicarbonat) obigen Zerfall befördert. Die Cyanide der schweren Metalle sind mit Ausnahme des Quecksilber- und Gold-Cyanids unlöslich oder schwer löslich in Wasser; dagegen lösen sie sich sehr leicht in den Lösungen der Alkalicyanide, mit denen sie lösliche (meist auch krystallisierbare) Komplexverbindungen bilden z. B. $[Ni(CN)_4]K_2$, $[Co(CN)_6]K_4$ usw.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Erhitzt man ein Cyanmetall mit festem Kalihydrat im Proberöhrchen, so entwickelt sich Ammoniakgas, erkennbar am Geruche und an seinem Verhalten zu befeuchtetem rotem Lackmuspapier. S. die Formel II S. 509.

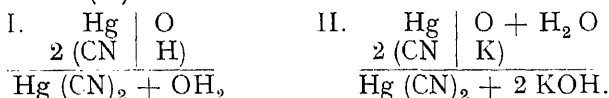
auf nassem Wege:

Salpetersaures Silber, im Überschusse zu wäßriger Blausäure oder den Lösungen der Cyanmetalle (Cyanquecksilber ausgenommen) gesetzt, fällt weißes, käsiges Cyansilber, unlöslich in Wasser und in ver-

dünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak, Natriumthiosulfat, sowie in überschüssigem Cyankalium, in letzterem als Silbercyankalium, $[Ag(CN)_2]K$; aus der cyankalischen Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure wieder Cyansilber aus. Beim Erwärmen des Niederschlages mit konzentrierter Salzsäure entwickelt sich Blausäure (Unterschied von Chlor-, Brom- und Jodsilber). Beim Erhitzen des trockenen Niederschlages entweicht Cyangas, und bei anhaltendem Glühen hinterbleibt reines metallisches Silber.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt graues metallisches Quecksilber (siehe die Formel S. 210); die Hälfte des Quecksilbers wird dabei in lösliches Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ verwandelt. (Unterschied von Chlor-, Brom- und Jodmetall.)

Quecksilberoxyd löst sich schon in der Kälte in wäßriger Blausäure (I) und in den Lösungen der Alkalicyanide (II):

$$\text{I.}\quad \frac{\begin{array}{c|l} Hg & O \\ 2\,(CN & H) \end{array}}{Hg(CN)_2 + OH_2} \qquad\qquad \text{II.}\quad \frac{\begin{array}{c|l} Hg & O + H_2O \\ 2\,(CN & K) \end{array}}{Hg(CN)_2 + 2\,KOH.}$$

Ätzende oder kohlensaure Alkalien erzeugen, wie schon aus II folgt, in diesen Lösungen keinen Niederschlag. (Unterschied des Quecksilbercyanids von den übrigen Quecksilbersalzen.) Von verdünnter Schwefelsäure wird das Quecksilbercyanid nur wenig angegriffen; Salzsäure zersetzt es dagegen leicht unter Entwicklung von Blausäure.[1]) Auch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zerlegen dasselbe unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber.

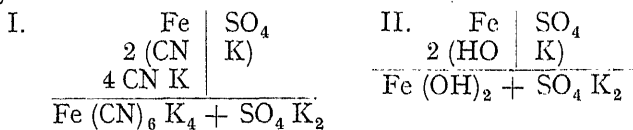
Schwefelsaures Kupfer (im Überschusse) fällt direkt Kupfercyanid, bei Gegenwart von schwefliger Säure dagegen weißes Kupfercyanür, $Cu_2(CN)_2$. Vergl. S. 226.

---

1) Nach Plugge (Z. **18.** 408) entwickeln auch organische Säuren wie Oxalsäure und Weinsäure aus Quecksilbercyanid Blausäure, wenn man der Mischung Kochsalz zufügt.

Eisenoxydsalz. Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit zuerst mit überschüssiger Alkalilauge, dann mit wenig Eisenoxydul-Salz und kocht, so entsteht einerseits lösliches Ferrocyankalium (I), andererseits ein schmutzig grüner Niederschlag (II) von Eisenoxydulhydrat:

I. $Fe \mid SO_4$; $2\,(CN \mid K)$; $4\,CN\,K$ → $Fe\,(CN)_6\,K_4 + SO_4\,K_2$

II. $Fe \mid SO_4$; $2\,(HO \mid K)$ → $Fe\,(OH)_2 + SO_4\,K_2$

Fügt man nun überschüssige Salzsäure und schließlich Eisenchlorid zu, so verschwindet der Niederschlag des Oxydulhydrats und an seine Stelle tritt eine blaue Ausscheidung (Berlinerblau), weil das Eisen chlorid sich mit dem vorhandenen Ferrocyankalium sofort umsetzt unter Bildung von $[Fe\,(CN)_6]_3\,Fe_4$. Waren nur Spuren von Blausäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit bei Zusatz der Salzsäure nur grün und erst nach einigem Stehen scheiden sich blaue Flocken ab. (Sehr empfindliche Reaktion.)

Gelbes Schwefelammonium. Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit wenig Kalilauge und gelbem Schwefelammonium und erwärmt (direkt im Proberohr) kurze Zeit, so wird das ursprünglich entstandene Cyankalium durch das gelbe Schwefelammonium in Schwefelcyankalium, K S CN, verwandelt. Fügt man dann zur Mischung verdünnte Salzsäure und kocht, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist, so tritt nach Zusatz von Eisenchlorid die intensiv rote Farbe des Ferrirhodanids auf. (Äußerst empfindliche Reaktion.) [1])

---

1) Relative Empfindlichkeit einiger Blausäurereaktionen s. Link u. Moeckel, Z. **17.** 455.

Gerichtlich-chemischer Nachweis von Blausäure: Beckurts, Arch. Pharm. **221.** 576. — Maisel, Z. **36.** 740. — Nachweis einfacher Cyanide neben zusammengesetzten Cyanverbindungen s. unter „Ferrocyanwasserstoff" und außerdem: Taylor, News, **50.** 227. — Autenrieth, Arch. Pharm. **231.** 107. — Beckurts, Ztg. **24.** R. 56.

Schwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt die Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden leicht, schwierig dagegen die der schweren Metalle. Konzentrierte Schwefelsäure zerlegt beim Erhitzen alle Cyanverbindungen; dabei entweicht Kohlenoxydgas.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

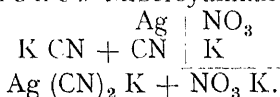
Wägungsform:

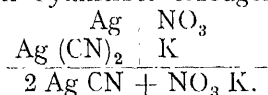
Cyansilber. (Ag CN). Die Lösung wird zuerst mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt, dann mit Salpetersäure angesäuert und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Den entstandenen Niederschlag sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt.[1]) (Überführbarkeit in Metall s. S. 511.)

Massanalytische Bestimmung.[2])

Bestimmung durch salpetersaures Silber.[3])

a) Prinzip. Setzt man zu einer Cyankaliumlösung tropfenweise salpetersaures Silber, so entsteht zuerst lösliches Silbercyankalium:

$$\begin{array}{r|l} Ag & NO_3 \\ K\,CN + CN & K \end{array}$$
$$Ag\,(CN)_2\,K + NO_3\,K.$$

Sobald dieser Formel entsprechend auf je 2 Mol. Cyankalium 1 Mol. Silbernitrat zugesetzt worden ist, wird der nächste Tropfen der Silberlösung einen Niederschlag von Cyansilber erzeugen:

$$\begin{array}{r|l} Ag & NO_3 \\ Ag\,(CN)_2 & K \end{array}$$
$$2\,Ag\,CN + NO_3\,K.$$

1) Ueber die Bestimmung der Blausäure im Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser s. Souchay, Z. **2.** 120. — Feldhaus, Z. **3.** 34. — Vielhaber, Z. **19.** 118.

2) S. auch Fordos u. Gelis, J. pr. **59.** 255. — Hannay, B. **11.** 807.

3) Liebig, Ann. **77.** 102. — S. auch Souchay, l. c. — Feldhaus, l. c. — Vollhard, Ann. **190.** 47. — Gregor, Z. **33.** 30.

Das so gebildete Cyansilber findet nämlich kein Cyankalium mehr vor, mit dem es ein lösliches Komplexsalz bilden könnte, und erscheint daher als Niederschlag.

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-Normal-Silberlösung, enthaltend 17 g $NO_3 Ag$ im Liter; 1 ccm = 0,0054 g HCN.

c) Ausführung. Soll freie Blausäure bestimmt werden, so versetzt man ein mit der Pipette abgemessenes Volumen derselben zuerst mit überschüssiger Kalilauge und läßt dann die Silberlösung zufließen, bis gerade eine möglichst schwache, bleibende Trübung entsteht.

Käufliches Cyankalium löst man in einem bestimmten Volumen Wasser und verwendet zur Analyse einen abgemessenen Teil dieser Lösung (ca. 0,1 g NCK enthaltend).

Die Gegenwart von Salzsäure oder Chlormetallen beeinträchtigt das Resultat nicht, weil Chlorsilber in Cyankalium löslich ist; dagegen ist die Bestimmung nicht anwendbar bei Gegenwart von Ammonsalzen, da die Kalilauge aus diesem Ammoniak frei macht, welches die Ausfällung des Cyansilbers verhindert.

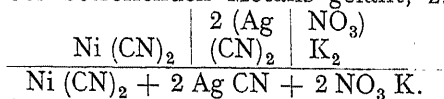
Trennungen.

Trennung der Cyanwasserstoffsäure von den Metallen.

Von den Alkalien trennt man das Cyan durch salpetersaures Silber unter Zusatz von Salpetersäure. Aus dem Filtrate fällt man das überschüssige Silber durch Salzsäure und bestimmt dann die Alkalien.

Aus den Lösungen der Komplexcyanide schwerer Metalle wird durch salpetersaures Silber zunächst ein Gemenge von Cyansilber und dem Cyanid (Cyanür) des betreffenden Metalls gefällt, z. B.

	2 (Ag	NO_3)
$Ni (CN)_2$	$(CN)_2$	K_2

$$Ni (CN)_2 + 2 Ag CN + 2 NO_3 K.$$

Digeriert man jedoch den entstandenen Niederschlag bei Gegenwart von überschüssigem salpeter-

saurem Silber einige Zeit in gelinder Wärme mit verdünnter Salpetersäure, so wird schließlich alles Cyan in Cyansilber verwandelt. Im Filtrate können dann (nach Entfernung des überschüssigen Silbers) die Metalle bestimmt werden.[1])

Aus dem Quecksilbercyanid kann das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und als Sulfid bestimmt werden. Zur Bestimmung des Cyans versetzt man nach Rose und Finkener[2]) die wäßrige Lösung des Quecksilbercyanids zuerst mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Zink, dann mit Schwefelwasserstoffwasser, bis das schwarze Schwefelquecksilber völlig gefällt ist und bei weiterem Zusatze ein weißer Niederschlag von Schwefelzink entsteht. Der Niederschlag wird mit sehr verdünntem Ammoniak ausgewaschen, das Filtrat, welches das Cyan als Cyanzink enthält, mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Cyansilber wäscht man zuerst durch Dekantieren aus, erhitzt es hierauf (zur Zersetzung des mitgefällten Cyanzinks) mit einer Lösung von salpetersaurem Silber und behandelt es schließlich nach S. 513.

Alle Cyanvervindungen können durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zerlegt werden. Die Metalle sind dann im Rückstande als Sulfate enthalten.

Trennung der Cyanwasserstoffsäure von anderen Säuren.

Cyanwasserstoffsäure und Halogen-(Cl, Br, J)-wasserstoffsäuren. 1) Man fällt in einer Portion das Cyan mit dem Halogen durch salpetersaures Silber, trocknet den ausgewaschenen Niederschlag bei 100° und wägt ihn. In einer zweiten Portion bestimmt man das Cyan durch Titration nach S. 513, berechnet hieraus

1) Zersetzung der K[illegible] durch Kochen ihrer Lösung mit Quecksilberoxyd [illegible] [illegible]nkener, Z. 1. 297.
2) Z. 1. 288.

die Menge des Cyansilbers und findet die Menge des Halogens aus der Differenz.

2) Die neutralisierte Lösung wird nach S. 514 mit $\frac{1}{10}$-n - Silberlösung titriert, bis gerade eine möglichst schwache bleibende Trübung entsteht. Das hiezu nötige Volumen (a) der Silberlösung gestattet nach S. 513 die Berechnung des Cyans (1 Ag: 2 CN) oder Cyanmetalls. Fügt man jetzt zu der Mischung sofort nochmals a ccm der Silberlösung, so gelangt dadurch sämtliches Cyan zur Abscheidung. Dann wird (chlorfreies) neutrales Kaliumchromat als Indikator zugegeben und nun das Halogen nach S. 422 mittelst der gleichen Silberlösung titriert.[1])

Bezüglich des gleichzeitigen Vorhandenseins mehrerer Halogene sei auf S. 468 verwiesen.

Cyanalkali und Schwefelalkali. Zur Bestimmung des Cyans entfernt man den Schwefel durch Digestion der Lösung mit möglichst wenig frisch gefälltem kohlensaurem Blei und titriert die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit nach S. 513 durch Silberlösung. In einer zweiten Portion oxydiert man den Schwefel zu Schwefelsäure und bestimmt diese nach S. 354.[2])

Cyanwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Man bestimmt in einer Portion das Cyan durch Titration mit Silberlösung, in einer zweiten die Schwefelsäure gewichtsanalytisch durch Chlorbarium.

Beispiele: Blausäure (H CN), Cyankalium (K CN), Cyanammonium [(NH_4) CN], Zinkcyankalium ($Zn (CN)_4 K_2$), Kobalticyankalium ($Co (CN)_6 K_3$), Nickelcyankalium ($Ni (CN)_4 K_2 . H_2 O$), Silbercyankalium ($Ag (CN)_2 K$), Quecksilbercyanid ($Hg (CN)_2$) usw.

Bittermandel- und Kirschlorbeer-Wasser; Gold- und Silber-Bäder zur galvanoplastischen Vergoldung

---

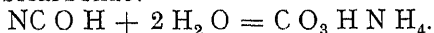
1) Gatehouse, News **84.** 197. — S. auch Kraut, Z. **2.** 243. — Neubauer und Kerner, Ann. **101.** 344. — Borchers, Rep. **1.** 130.

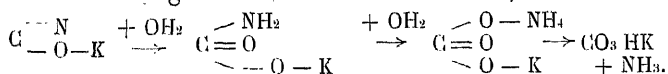
2) Über die Bestimmung der Cyanverbindungen in Rohsodalaugen s. Hurter, News. **39.** 25. — Lunge, Hdb. d Sodaindustrie, 2. Aufl. II. 538. — Dingl. **246.** 282.

und Versilberung (cyankalische Gold- und Silberlösungen).[1]

Cyansäure (NCOH).

Die freie Cyansäure entsteht beim Erhitzen der Cyanursäure. Sie bildet eine sehr flüchtige, stechend riechende farblose Flüssigkeit; nach Zusatz von Wasser verwandelt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ammonbicarbonat:

$$NCOH + 2\,H_2O = CO_3HNH_4.$$

Cyansaures Kalium und Natrium entstehen beim Schmelzen der Alkalicyanide unter Luftzutritt oder unter Zusatz von oxydierenden Substanzen (z. B. Metalloxyden s. S. 246). Dieselben sind leicht löslich in Wasser, zersetzen sich aber beim Stehen der Lösung unter Bildung von kohlensaurem Alkali, z. B.:

$$C\begin{matrix} \equiv N \\ -O-K \end{matrix} \xrightarrow{+\,OH_2} C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = O \\ \diagdown O-K \end{matrix} \xrightarrow{+\,OH_2} C\begin{matrix} \diagup O-NH_4 \\ = O \\ \diagdown O-K \end{matrix} \rightarrow CO_3HK + NH_3.$$

Dagegen sind sie im trockenen Zustande ziemlich besändig, selbst bei Dunkelrotglut.

Reaktionen[2]

auf nassem Wege:

Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus cyansauren Salzen unter Aufbrausen Kohlendioxyd; die oben erläuterte Umwandlung in Carbonat wird durch H-Jonen beschleunigt, der Rückstand enthält dann den Stickstoff als Ammonsulfat und er entwickelt deshalb beim Zusatz von überschüssiger Lauge Ammoniak.

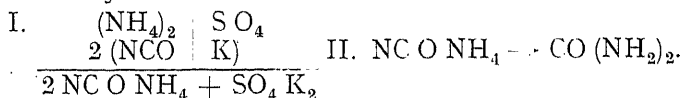
Schwefelsaures Ammoniak. Dampft man die Lösung eines cyansauren Salzes mit schwefelsaurem Ammoniak ein, so hinterbleibt ein Gemenge von schwefel-

---

1) Bestimmung des Cyankaliums in Silberbädern: Wittstein, Dingl. **212.** 137, in Cyanidlaugen (Goldgewinnung): Sharwood, Ztg. **22.** R. 252.

2) Nachweis von cyansaurem Kalium im Cyankalium: Schneider, B **28.** 1540.

saurem Alkali und Harnstoff. Wahrscheinlich entsteht zuerst cyansaures Ammoniak:

$$\text{I.}\quad \frac{\begin{array}{l|l}(NH_4)_2 & SO_4 \\ 2\,(NCO & K)\end{array}}{2\,NCONH_4 + SO_4K_2} \qquad \text{II.}\ NCONH_4 \rightarrow CO(NH_2)_2.$$

Den Harnstoff kann man aus dem Abdampfrückstande durch Alkohol ausziehen.

Salpetersaures Silber fällt aus den frisch bereiteten Lösungen der cyansauren Alkalien weißes cyansaures Silber ($NCOAg$), löslich in Salpetersäure (Unterschied von Cyansilber) und in Ammoniak.

Salpetersaures Blei: weißer, krystallinischer Niederschlag von cyansaurem Blei $(NCO)_2Pb$, sehr wenig löslich in Wasser.

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der cyansauren Salze ist durch Elementaranalyse zu ermitteln; die Metalle werden nach vorherigem Erhitzen der Lösung mit verdünnter Säure nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt.

Trennung.

Cyansaures Kalium und Cyankalium. Man bereitet eine ca. 10 prozentige wäßrige Lösung (des Untersuchungsobjektes) mit bestimmtem Volumen und versetzt zweimal je 10 ccm davon in 100 ccm Kölbchen mit der gleichen Menge überschüssiger $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung (a ccm). Das eine Kölbchen wird dann bis zur Marke aufgefüllt, sein Inhalt durch ein trockenes Filter filtriert und in einem abgemessenen Teile des Filtrates der Silberüberschuß (b ccm) nach S. 200 mittelst Rhodanammonium bestimmt. Die Mischung im 2. Kölbchen wird mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt, um das cyansaure Silber zu lösen und dann erst das in Lösung befindliche Silber (entspr. c ccm) nach der gleichen Methode titriert. (a—c) ccm Silber-

lösung entsprechen dann dem ursprünglich vorhandenen Cyankalium, (a—b) ccm den beiden Cyanverbindungen zusammen.[1])

Schwefelcyan- (Rhodan-) Wasserstoffsäure (N C S H).

Das Natriumsalz der Schwefelcyanwasserstoffsäure findet sich in Spuren im menschlichen Speichel und im Harn; größere Mengen des Salzes wirken nach Paschkis (Wiener med. Jb. 1885. 531.) giftig.

Die freie Säure bildet eine farblose, durchdringend wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt. Im wasserfreien Zustande ist sie sehr leicht zersetzbar, in wässeriger Lösung, namentlich in verdünnter, hält sie sich sehr lange.[2])

Ihre Alkalisalze entstehen aus den entsprechenden Cyanmetallen durch einfache Addition von Schwefel, wenn man die Cyanide mit Schwefel schmilzt oder mit gelbem Schwefelammonium erhitzt (s. S. 512). Sie sind in Wasser und in Alkohol löslich.

Von den Rhodanverbindungen der schweren Metalle sind die des Silbers, Quecksilbers, Kupfers und Goldes in Wasser fast unlöslich.

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Beim Erhitzen der trockenen Rhodanmetalle mit festem Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak. (Vergl. Seite 509.)

Mit Soda auf Kohle geschmolzen liefern sie Hepar (s. S. 352). (Unterschied von Cyanmetall.)

auf nassem Wege (Versuchslösung NC SK):

Eisenoxydsalze: Bildung von löslichem, blutrot gefärbtem Eisenrhodanid. S. S. 145. (Äußerst empfind-

1) Victor, Z. **40.** 462. — Wild, Z. anorg. **49.** 122.

2) Darstellung wäßriger Rhodanwasserstoffsäure: Zimmermann, Ann. **204.** 226.

liche Reaktion.) Beim Schütteln der Lösung mit Äther wird dieser rot gefärbt.

Salpetersaures Silber: weißer, käsiger Niederschlag von Rhodansilber (NC S Ag), unlöslich in kalter verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak. Der Niederschlag wird nicht durch verdünnte Salzsäure,[1]) wohl aber durch konz. Schwefelsäure beim Erwärmen zersetzt und bei gleichzeitigem Zusatz von etwas Salpetersäure leicht aufgelöst. (Unterschied von Chlorsilber.) Durch Erhitzen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) im zugeschmolzenen Rohre, sowie durch Schmelzen mit Salpeter und Soda wird das Rhodansilber wie alle Rhodanverbindungen zerstört. Beim Schmelzen mit Salpeter tritt Verpuffung ein.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, im Überschusse zu der Lösung von Schwefelcyankalium gesetzt, fällt teils graues Quecksilber gemengt mit weißem Rhodanid $(NC\,S)_2\,Hg$, teils auch weißes Rhodanür, $(NC\,S)_2\,Hg_2$, unlöslich in Wasser.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, im Überschusse angewendet, fällt weißes Quecksilberrhodanid, $(Hg(SCN)_2$, schwer löslich in Wasser, leicht in überschüssigem Rhodankalium (als $Hg\,(S\,CN)_3\,K$). Das trockene Quecksilberrhodanid bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf. (Pharaoschlangen.)

Salpetersaures Kupfer. S. S. 227.

Verdünnte Salpetersäure. Erwärmt man eine lösliche Rhodanverbindung schwach mit verdünnter Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend rot (vergl. die Anm. S. 146), dann tritt lebhafte Gasentwicklung ein: Die Rhodanverbindung wird durch die Salpetersäure oxydiert und vollständig zerstört unter

---

1) Dagegen wird gerade umgekehrt Chlorsilber durch verdünnte Rhodanwasserstoffsäure in Rhodansilber verwandelt. (Volhard, Ann. **190.** 24).

Bildung von Blausäure und Schwefelsäure,[1]) wol vorübergehend auch ein gelber, amorpher Niederschlag von Persulfocyansäure auftreten kann.

Zink- und Schwefelsäure entwickeln aus löslichen Rhodanmetallen Schwefelwasserstoff (nachweisbar durch Bleipapier).

Gewichtsanalytische Bestimmung.

Kohlenstoff und Stickstoff werden in Rhodanverbindungen nach den Methoden der Elementaranalyse bestimmt. Der Schwefel kann durch Erwärmen der Substanz mit Salpetersäure leicht zu Schwefelsäure oxydiert werden. Behufs Bestimmung der Metalle zersetzt man zuerst die Rhodanverbindung durch Erwärmen mit Salpetersäure oder konzentrierter Schwefelsäure und erhält so die Metalle in Form von salpetersauren oder schwefelsauren Salzen, in welchen sie nach früheren Angaben bestimmt werden.

Massanalytische Bestimmung.

In löslichen Verbindungen kann man die Rhodanwasserstoffsäure ebenso wie die Chlorwasserstoffsäure nach der Methode von Volhard durch Titration mit Silbernitrat (S. 423) bestimmen. — Jodometr. Bestg.: Rupp u. Schied, B. **35.** 2191. — Thiel, ibid. 2766.

Trennungen.[2])

Rhodanwasserstoffsäure und Cyansäure. Die Bestimmung wird ausgeführt wie die der Cyansäure neben Blausäure, s. S. 518.

---

1) Eine solche Zerstörung der Rhodanverbindungen ist häufig notwendig, wenn andere Körper neben Rhodanverbindungen nachgewiesen und bestimmt werden sollen: z. B. beim Nachweis von Chlor neben Rhodanmetall. (S. Volhard, Ann. **190.** 43.) Vergl. auch S. 169.

2) Betr. Bestg. u. Tng. der Cyanate, Cyanide, Rhodanide und Sulfide s. besonders auch Milbauer, Z. **42.** 77.

Rhodan- und Cyan-Wasserstoffsäure. Man ermittelt in einer Portion durch Titration mit Silberlösung, wie viel metallisches Silber zur Bindung beider Säuren erforderlich ist. Eine zweite Portion oxydiert man mit Salpetersäure und bestimmt die gebildete Schwefelsäure. Hieraus kann man die Menge des Schwefelcyanwasserstoffs berechnen, da je 1 Mol. der letzteren bei der Oxydation 1 Mol. Schwefelsäure liefert. Subtrahiert man dann von der durch Titration gefundenen Gesamtmenge des Silbers diejenige Quantität, welche der Rhodanwasserstoffsäure entspricht, so kann aus der Differenz (nach dem Verhältnisse Ag: NCH) die Menge der Blausäure berechnet werden.[1])

Rhodan- und Chlorwasserstoffsäure. 1) Man ermittelt zunächst durch Titration mit Silberlösung die Menge des zur Bindung b e i d e r Säuren nötigen Silbers. In einer zweiten Portion bestimmt man die Menge des Chlorsilbers in folgender Weise:[2])

Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt, der aus Chlorsilber und Rhodansilber bestehende Niederschlag abfiltriert und abgesaugt, dann (ohne vorheriges Auswaschen) mit dem Filter in einen Kolben gebracht und mit konzentrierter Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Volumen Wasser vermischt wurde, erwärmt. Sollte hiebei der Niederschlag durch Kohlenausscheidung schwarz werden, so setzt man vorsichtig einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Hierauf verdünnt man mit Wasser und filtriert. Der Niederschlag, der nun aus reinem Chlorsilber besteht, wird nach S. 197 in wägbare Form gebracht.

Die Differenz zwischen der durch Titration ermittelten Gesamtmenge des Silbers und dem im Chlorsilber enthaltenen Metall ergibt das der Rhodanwasserstoffsäure entsprechende Silber.

---

1) Borchers, Rep. **1.** 130.
2) Volhard, Ann. **190.** 42. — Vergl. auch Borchers, l. c.

2) Man bestimmt in einer Portion das Chlor nach (1); eine zweite Probe oxydiert man mit Salpetersäure und berechnet die Rhodanwasserstoffsäure aus der Menge der gebildeten Schwefelsäure.

Rhodan- und Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Die Rhodanwasserstoffsäure wird durch Salpetersäure oxydiert, die gebildete Schwefelsäure bestimmt und hieraus die Menge der Rhodanwasserstoffsäure berechnet. Brom oder Jod werden entweder nach der Methode von Carius (s. Elementaranalyse) bestimmt, oder man zersetzt die Rhodanverbindung durch Schmelzen der Substanz mit Salpeter und Soda und bestimmt dann die Halogene im Glührückstande.[1])

Beispiele: Rhodanwasserstoff (NC SH), Rhodankalium (NC SK), Rhodanammonium ($NC\,S\,NH_4$), Kaliumeisenrhodanid ($Fe\,(SC\,N)_6\,K_3 \cdot 4\,H_2\,O$) usw.

Ferrocyanwasserstoffsäure $Fe\,(CN)_6\,H_4$.

Die freie Ferrocyanwasserstoffsäure bildet weiße, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Krystallblättchen.

Ihr Kaliumsalz (gelbes Blutlaugensalz) $Fe\,(CN)_6\,K_4\,3\,H_2\,O$, wurde früher fabrikmäßig dargestellt durch Zusammenschmelzen von roher Pottasche und metallischem Eisen mit stickstoffhaltigen tierischen Stoffen, Auslaugen der erkalteten Schmelze und Krystallisierenlassen der Lauge, jetzt wird es wohl hauptsächlich gewonnen durch Verarbeitung von gebrauchter „Gasreinigungsmasse". Es dient als Rohmaterial für die Darstellung der Blausäure und des Cyankaliums und bildet infolgedessen auch das Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten übrigen Cyanverbindungen. Ferrocyankalium ist nicht giftig.

Die wäßrige Lösung des Ferrocyankaliums ist ein wichtiges Reagens, insoferne es mit den Salzen der meisten schweren Metalle Niederschläge erzeugt, von

2) S. Volhard, Ann. **190.** 45.

denen einige sich durch ihre charakteristische Färbung auszeichnen.

Reaktionen

auf nassem Wege (Versuchslösung $Fe(CN)_6K_4$):

Eisenchlorid: tiefblauer Niederschlag von Berlinerblau, $[Fe(CN)_6]_3Fe_4$. S. S. **145**.

Eisenvitriol: bei Abwesenheit von Eisenoxydsalzen weißer Niederschlag (s. S. **143**), der an der Luft oder durch Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffaufnahme ebenfalls blau wird. (Bildung von Berlinerblau.)

Schwefelsaures Kupfer: braunroter Niederschlag von Ferrocyankupfer (s. S. 227).

Schwefelsaures Silber: weißer Niederschlag von Ferrocyansilber ($Fe(CN)_6Ag_4$), unlöslich in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak, löslich in Cyankalium.

Schwefelsäure: Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus Ferrocyankalium beim Erwärmen Blausäure; Berlinerblau und Ferrocyankupfer werden von der verdünnten Säure wenig angegriffen.[1] Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt beim Erwärmen alle Ferrocyanverbindungen unter Bildung von Sulfaten und Entwicklung von Kohlenoxydgas.

Kalilauge, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien, sowie Schwefelammonium erzeugen in der Lösung des Ferrocyankaliums keinen Niederschlag; das Eisen wird nicht gefällt, weil es hier zum Anion gehört (vergl. S. 11).

---

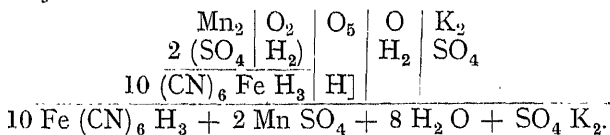
1) Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Ferrocyankupfer teilweise zersetzt. (H. Fresenius, Z. **16.** 239.) — Ferro- und Ferri-cyanmetalle bleiben aber unverändert beim Erhitzen mit einer Lösung von Natriumbicarbonat (Unterschied von Cyanmetall); darauf beruht der Nachweis von Cyanalkali neben Ferro- und Ferri-cyanverbindung: Man destilliert mit überschüssigem Natriumbicarbonat und prüft das Destillat auf Blausäure (Jaquemin). S. Maisel, Z. **36.** 742.

Massanalytische Bestimmung.[1]

Bestimmung durch Kaliumpermanganat.[2]

a) P r i n z i p. Ferrocyanwasserstoff wird in angesäuerter Lösung durch Permanganat oxydiert zu Ferricyanwasserstoff:

$$\begin{array}{r|c|c|c|l} Mn_2 & O_2 & O_5 & O & K_2 \\ 2\,(SO_4 & H_2) & & H_2 & SO_4 \\ \hline 10\,(CN)_6\,Fe\,H_3 & & H] & & \end{array}$$

$$10\,Fe\,(CN)_6\,H_3 + 2\,Mn\,SO_4 + 8\,H_2O + SO_4\,K_2.$$

Je 2 Mol. übermangansaures Kalium entsprechen 10 Mol. Ferrocyanwasserstoffsäure.

b) M a ß f l ü s s i g k e i t. P e r m a n g a n a t l ö s u n g. 0,5 g reines krystall. Kaliumpermanganat wird in 1 Liter Wasser gelöst. Zur Titerstellung dieser Lösung (erst nach 24 Stunden verwendbar! s. S. 138) benützt man reines, lufttrockenes, krystall. Ferrocyankalium, von welchem man 20 g genau abwägt und in 1 Liter Wasser löst. Von dieser Lösung nimmt man mit der Pipette 10 ccm heraus, verdünnt auf 250 ccm, setzt überschüssige verdünnte Schwefelsäure hinzu, stellt das Glas auf ein Blatt weißen Papiers und läßt die Permanganatlösung in der Kälte zufließen, bis die Flüssigkeit gerade r o t gelb gefärbt erscheint. Diese Titerstellung wird zweckmäßig mehrmals wiederholt.

c) A u s f ü h r u n g. Bei der Ausführung der Bestimmung hat man darauf zu achten, daß die Lösung der zu untersuchenden Substanz annähernd die gleiche Konzentration besitze, wie die zur Titerstellung be-

1) S. auch Erlenmeyer, Z f Ch. **2.** 190. — Meyer, B. **1.** 148. — Bestimmung der Ferrocyanverbindungen in Färbeflotten: Rheineck C.-Bl. (3) **2.** 778, in [illegible]: s. Bohlig, Polyt. Notizbl. **16.** 81, in Sodarohlau[illegible] Anm. — S. ferner Dittrich und Hassel, B. **36.** 1929 und betr. „Gasreinigungsmassen“: Feld, J. Gasbel. **46.** 561 (C Bl. **74.** II. 1398).

2) de Haen, Ann. **90.** 160. — S. auch Gintl, Sitzb. d. Wien. Akad **55.** 2 Abt. 841. — Tcherniac, Z. **22.** 131 — Bollenbach, Z. **47.** 687. — J o d o m e t r. Bestg.: Rupp u. Schiedt, B. **35.** 2430.

nützte Ferrocyankaliumlösung. Im übrigen verfährt man wie bei der Titerstellung und kontrolliert auch hier das erste Resultat durch Wiederholung.

Trennungen. [1]

Trennung der Ferrocyanwasserstoffsäure von den Metallen.

Nach Rose und Finkener [2] kann man die in Wasser löslichen Ferrocyanverbindungen durch Kochen ihrer Lösung mit Quecksilberoxyd zersetzen. Hiebei wird das Eisen als Oxydhydrat ausgeschieden, während das Cyan als Quecksilbercyanid in Lösung geht. In dieser bestimmt man das Cyan nach S. 515. Im Filtrat vom erhaltenen Cyansilber können dann die Alkalien bestimmt werden. Das beim Kochen mit Quecksilberoxyd ausgeschiedene Eisenoxydhydrat wird ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel bis zu konstantem Gewichte geglüht.

In Wasser unlösliche Ferrocyanverbindungen wie Berlinerblau usw. kocht man mit Kalilauge, wodurch lösliches Ferrocyankalium entsteht, während das Metall, welches ursprünglich in dem ferrocyanwasserstoffsauren Salz enthalten war (wenigstens in den meisten Fällen), als unlösliches Oxydhydrat ausgeschieden wird. Das Filtrat säuert man mit Schwefelsäure an und bestimmt die Ferrocyanwasserstoffsäure durch Maßanalyse. [3]

Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure werden alle Ferrocyanverbindungen zersetzt. Man erhält so die Metalle als Sulfate.

Beispiele: Ferrocyanwasserstoff ($Fe(CN)_6H_4$) Ferrocyankalium [gelbes Blutlaugensalz] ($Fe(CN)_6K_4 \cdot 3H_2O$), Ferrocyannatrium ($Fe(CN)_6Na_4 \cdot 12H_2O$), Ferrocyanammonium ($Fe(CN)_6(NH_4)_4 \cdot 3H_2O$), Ferro-

1) Bestimmung der Ferrocyanwasserstoffsäure neben Chlor-, Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure: Borchers, Rep. **1.** 130, ferner Feld, l. c S. 525 Anm.

2) Z. **1.** 297.

3) S. auch Weith, Z. **9.** 379.

cyanzink ($Fe(CN)_6Zn_2 \cdot 4H_2O$), Berliner Blau ($[Fe(CN)_6]_3Fe_4$), Ferrocyankupferkalium ($Fe(CN)_6CuK_2 \cdot 2H_2O$), Ferrocyankupfer ($Fe(CN)_6Cu_2 \cdot 7H_2O$) usw.

Weißes Schießpulver (1 T. gelbes Blutlaugensalz, 2 T. chlorsaures Kalium, 1 T. Zucker).

Ferricyanwasserstoffsäure ($Fe(CN)_6)H_3$).

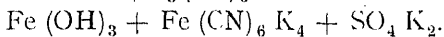
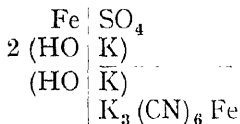
Die freie Ferricyanwasserstoffsäure bildet braungrüne, dünne, glänzende Nadeln. Ihr Kaliumsalz, das rote Blutlaugensalz ($Fe(CN)_6K_3$),[1] entsteht bei der Oxydation des Ferrocyankaliums durch Chlor, Brom, Bleihyperoxyd usw. Die wäßrige Lösung des Ferricyankaliums gibt mit einer großen Anzahl von Metallsalzen charakteristische Niederschläge.

Reaktionen

auf nassem Wege (Versuchslösung $Fe(CN)_6K_3$):

Eisenvitriol: in neutraler oder saurer Lösung tiefblauer Niederschlag (Turnbulls Blau, $[Fe(CN)_6]_2Fe_3$. (Äußerst empfindliche Reaktion.) Fügt man dagegen den Eisenvitriol zu einer mit Kalilauge versetzten Ferricyankaliumlösung und schüttelt um, so entsteht ein braunroter Niederschlag von Eisenoxydhydrat, während die Lösung nun Ferrocyankalium enthält:

$$\begin{array}{r|l} Fe & SO_4 \\ 2\,(HO & K) \\ (HO & K) \\ & K_3(CN)_6Fe \end{array}$$

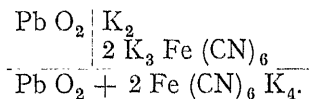
$$Fe(OH)_3 + Fe(CN)_6K_4 + SO_4K_2.$$

Filtriert man ab, säuert mit Salzsäure an und setzt Eisenchlorid zu, so fällt jetzt Berlinerblau aus.

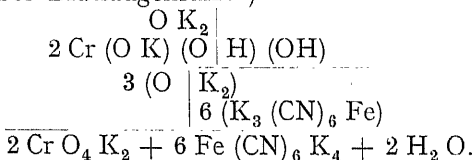
Eisenchlorid: dunkelbraune Färbung, aber kein Niederschlag.

1) Ein Isomeres des Ferricyankaliums: Locke u. Edwards, Ztg. **23**. R. 123. 166.

Salpetersaures Silber: braunroter Niederschlag von Ferricyansilber ($Fe(CN)_6 Ag_3$), unlöslich in Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak (Unterschied von Ferrocyansilber), daraus wieder fällbar durch Salpetersäure, auch löslich in Cyankalium.

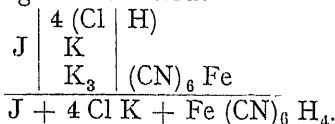
Salpetersaures Blei: Versetzt man ein lösliches Bleisalz mit überschüssiger Kalilauge, fügt Ferricyankaliumlösung hinzu und kocht, so scheidet sich braunes Bleisuperoxyd (zum Teil in glänzenden Krystallblättchen) aus:

$$\begin{array}{r|l} Pb\,O_2 & K_2 \\ & 2\,K_3\,Fe\,(CN)_6 \\ \hline \multicolumn{2}{c}{Pb\,O_2 + 2\,Fe\,(CN)_6\,K_4.} \end{array}$$

Chromoxydkali: Eine alkalische Chromoxydlösung wird durch Ferricyankalium schon bei gewöhnlicher Temperatur gelb gefärbt; es entsteht chromsaures Alkali und gelbes Blutlaugensalz:[1])

$$\begin{array}{l} \quad O\,K_2 \\ 2\,Cr\,(O\,K)\,(O\,|\,H)\,(OH) \\ \hline 3\,(O \,|\, K_2) \\ \quad\;\;|\; 6\,(K_3\,(CN)_6\,Fe) \\ \hline 2\,Cr\,O_4\,K_2 + 6\,Fe\,(CN)_6\,K_4 + 2\,H_2\,O. \end{array}$$

Massanalytische Bestimmung.

Jodometrische Bestimmung.[2])

a) Prinzip. Versetzt man eine Mischung von Ferricyankalium und Jodkalium mit konzentrierter Salzsäure, so wird auf je 1 Mol. Ferricyankalium 1 At. Jod ausgeschieden, wenn das gebildete Ferrocyan gleichzeitig an Zink gebunden wird:

$$\begin{array}{c|c|l} & 4\,(Cl & H) \\ J & K & \\ & K_3 & (CN)_6\,Fe \\ \hline \multicolumn{3}{c}{J + 4\,Cl\,K + Fe\,(CN)_6\,H_4.} \end{array}$$

1) Auch viele organische Substanzen werden durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung leicht oxydiert.

2) Lenssen, Ann. **91.** 240. — Modifiziert von Mohr, Ann. **105.** 63, — Gasometr. Bestimmung mittelst Wasserstoffsuperoxyd: Quincke, Z. **31.** 3.

Das ausgeschiedene Jod wird durch Natriumthiosulfat bestimmt und hieraus die Menge des Ferricyankaliums berechnet.

b) Maßflüssigkeit. $\frac{1}{10}$-n-Natriumthiosulfat (S. 113).

c) Indikator: Stärkelösung (s. S. 115).

d) Ausführung: Die Substanz wird in viel Wasser gelöst, die Lösung zuerst mit festem Jodkalium, dann mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure und Zinkvitriollösung[1]) und schließlich mit Natriumbicarbonat in geringem Überschusse versetzt. Hierauf läßt man die Lösung des Natriumthiosulfats bis zur Bindung der Hauptmenge des Jods zufließen, fügt Stärkelösung hinzu und titriert schließlich bis zum Verschwinden der blauen Farbe.

Bestimmung durch Permanganat.

Man reduziert das Ferricyankalium durch Eisenvitriol und Lauge oder durch Natriumamalgam zu Ferrocyankalium und bestimmt letzteres nach S. 525.[2])

Trennung der Ferricyanwasserstoffsäure von den Metallen.

S. die Trennung der Ferrocyanwasserstoffsäure von den Metallen S. 526.

Beispiele: Ferricyanwasserstoff ($Fe(CN)_6H_3$), Ferricyankalium [rotes Blutlaugensalz] ($Fe(CN)_6K_3$), Ferricyannatriumkalium [$(Fe(CN)_6)_2Na_3K_3 \cdot 3H_2O$)], Ferricyanbarium [$(Fe(CN)_6)_2Ba_3 \cdot 20H_2O$)], Turnbull's Blau [$(Fe(CN)_6)_2Fe_3$], Ferricyansilber ($Fe(CN)_6Ag_3$).

Ameisensäure (HCO_2H).

Die Ameisensäure findet sich in den Ameisen und in manchen Raupenarten, ferner in den Brennesseln usw.

---

1) Beim Zusatz des Zinksalzes entsteht Ferrocyanzink, welches durch freies Jod nicht verändert wird, während freie Ferrocyanwasserstoffsäure durch Jod teilweise zu Ferricyanwasserstoffsäure oxydiert würde.

2) S. de Haen, Ann. **90.** 160. — Gintl, Sitzber. d. Wiener Akad. **55.** 2. Abt. 841.

Sie entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin, ferner aus vielen organischen Substanzen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, von Schwefelsäure usw. Betreffs ihrer Bildung aus Blausäure s. S. 509.

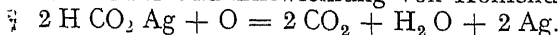
Die reine (absolute) Ameisensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, stechend riechende, die Haut stark ätzende Flüssigkeit, welche bei —1° in glänzenden Blättern krystallisiert und bei 100° siedet. Mit Wasser und Weingeist mischt sie sich in allen Verhältnissen.

Von den ameisensauren Salzen ist keines in Wasser unlöslich; nnr wenige sind schwer löslich. Beim Glühen zerfallen sie vollständig und hinterlassen je nach der Natur der vorhandenen Base entweder kohlensaures Salz oder Metalloxyd oder auch Metall.

Reaktionen

auf nassem Wege (Versuchslösung $H\,CO_2\,Na$):

Salpetersaures Silber erzeugt in kalten, konzentrierten Lösungen ameisensaurer Salze einen weißen Niederschlag (glänzende Krystallblättchen) von ameisensaurem Silber ($H\,CO_2\,Ag$), welches sich am Lichte rasch bräunt. Beim Erwärmen mit überschüssigem Silbernitrat (Oxydationsmittel) zersetzt sich der Niederschlag vollständig unter Ausscheidung von metallischem Silber und Entwicklung von Kohlendioxyd:

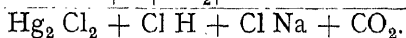
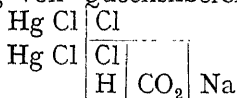
$$2\,H\,CO_2\,Ag + O = 2\,CO_2 + H_2O + 2\,Ag.$$

Selbst sehr verdünnte neutrale Lösungen von ameisensauren Salzen geben beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber noch eine Ausscheidung von metallischem Silber. Eine alkalische Silberlösung wird durch Ameisensäure nicht reduziert.[1])

Salpetersaures Quecksilberoxydul: in konzentrierten Lösungen ameisensaurer Salze weißer Niederschlag (Krystallblättchen) von ameisensaurem Quecksilberoxydul

1) S. Tollens und Weber, Z. f. Ch. **11.** 443. — Tollens, B. **15.** 1637.

($(HCO_2)_2 Hg_2$), welches beim Kochen der Flüssigk... unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber und lebhafter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird.

Quecksilberchlorid. Erwärmt man die neutrale Lösung eines ameisensauren Salzes mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid, so entsteht selbst bei sehr großer Verdünnung eine weiße, feinpulverige (krystallinische) Ausscheidung von Quecksilberchlorür, z. B.:

$$\begin{array}{l|l|l|l} Hg\,Cl & Cl & & \\ Hg\,Cl & Cl & & \\ & H & CO_2 & Na \\ \hline \end{array}$$
$$Hg_2\,Cl_2 + Cl\,H + Cl\,Na + CO_2.$$

(Äußerst empfindliche Reaktion.)

Verdünnte Schwefelsäure macht aus ameisensauren Salzen Ameisensäure frei. Diese kann durch Destillation leicht aus der Flüssigkeit entfernt und im Destillate durch die oben angeführten Reaktionen nachgewiesen werden.[1]) (Trennung der Ameisensäure von nicht flüchtigen organischen Säuren.)

Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus trockenen ameisensauren Salzen schon bei gelindem Erwärmen unter starkem Aufschäumen Kohlenoxydgas ohne Kohlenabscheidung: $HCOOH = CO + H_2O$.

Quantitative Bestimmung.

Die gewichtsanalytische Bestimmung wird nach den Methoden der Elementaranalyse ausgeführt. Siehe übrigens auch Portes und Ruyssen, C. r. **82.** 1054. — Scala, Gazz. **20.** 394.

Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$).

Die Essigsäure kommt teils frei, teils als Kali- oder Kalksalz in manchen Pflanzensäften und in sehr ge-

1) Erwärmt man das Destillat mit kohlensaurem Blei, filtriert ab und konzentriert die Lösung durch Eindampfen, so scheidet sich beim Erkalten ameisensaures Blei in langen rhombischen Nadeln aus, welche sich in 63 T. kalten Wassers, aber nicht in Weingeist lösen. (Unterschied von Blei-Acetat.)

ringer Menge im menschlichen Organismus vor. Dargestellt wird dieselbe durch trockene Destillation von Holz und durch Oxydation von alkoholhaltigen Flüssigkeiten.

Die absolute Essigsäure bildet bei niedriger Temperatur weiße Krystalle, welche bei + 16,7° zu einer farblosen, stark riechenden Flüssigkeit (Eisessig) schmelzen. Das spez. Gewicht der absoluten Säure beträgt bei 0° 1,07, bei 15° 1,055; sie siedet bei 118°, verdunstet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt sie sich in jedem Verhältnisse. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und besitzt einen charakteristischen Geruch.

Die Essigsäure ($CH_3 \cdot CO_2H$) ist einbasisch. Die meisten essigsauren Salze sind in Wasser löslich und krystallisierbar; die neutralen Salze lösen sich zumeist auch in Alkohol. Mit Blei- und Kupfer-Oxyd bildet die Essigsäure leicht basische Salze: Bleiessig [basisch essigsaures Blei], Grünspan [basisch essigsaures Kupfer].

Reaktionen

auf trockenem Wege:

Erhitzt man ein trockenes essigsaures Salz mit arseniger Säure und festem Kalihydrat im Proberöhrchen, so entwickelt sich das äußerst widrig riechende Kakodyloxyd ($As_2(CH_3)_4O$).[1])

auf nassem Wege (Versuchslösung $C_2H_3O_2Na$):

Eisenchlorid färbt die neutralen wäßrigen Lösungen der essigsauren Salze blutrot. [Bildung von neutralem essigsaurem Eisenoxyd, $Fe(C_2H_3O_2)_3$].[2]) Die Färbung verschwindet wieder auf Zusatz von Salzsäure. (Es entsteht Eisenchlorid und freie Essigsäure; Unterschied von Schwefelcyaneisen). Ammoniak fällt aus der Lösung

1) Nach Wöhler (Jb. **1847/48. 494**) gibt buttersaures Alkali und nach Gibbs (Jb. **1853. 439**) auch valeriansaures Salz eine ähnliche Reaktion.

2) Verhalten der Lösung beim Kochen S. 146.

sämtliches Eisen. (Unterschied von Weinsäure, Citronen säure usw., welche die Fällung des Eisens durch Ammoniak verhindern.)

Salpetersaures Silber: erzeugt in konzentrierten Lösungen der essigsauren Alkalien einen weißen Niederschlag (perlmutterglänzende, biegsame Schuppen oder flache Nadeln) von essigsaurem Silber ($C_2 H_3 O_2 Ag$), löslich in 96,4 T. Wasser von 20⁰, leicht löslich in kochendem Wasser; läßt man die heiße Lösung erkalten, so krystallisiert das Salz unverändert wieder aus. (Unterschied von Ameisensäure.) Am Lichte wird der Niederschlag leicht schwarz: beim Glühen desselben verbleibt reines metallisches Silber.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: in konzentrierten Lösungen essigsaurer Salze weißer Niederschlag (talkähnliche Schuppen) von essigsaurem Quecksilberoxydul ($Hg_2 (C_2 H_3 O_2)_2$), löslich in 133 T. Wasser von 12—15⁰. Das Salz kann aus kochendem Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden.

Verdünnte Schwefelsäure macht aus essigsauren Salzen Essigsäure frei, welche durch Destillation leicht aus der Flüssigkeit entfernt und dann im Destillate nachgewiesen werden kann. (Trennung der Essigsäure von nicht flüchtigen organischen Säuren.)

Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus trockenen essigsauren Salzen ebenfalls Essigsäure (Unterschied von Ameisensäure s. S. 531). Fügt man der Mischung wenige Tropfen Alkohol hinzu und erwärmt, so entweicht Essigäther (Essigsäureäthylester, $C_2 H_3 O_2 C_2 H_5$), leicht erkennbar an seinem angenehmen, erfrischenden Geruche.

Quantitative Bestimmung.

Freie Essigsäure bestimmt man maßanalytisch auf alkalimetrischem Wege.[1]) Aus ihren

1) Alkalimetrische Bestimmung der Essigsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Mineralsäuren: Witz, Z. **15.** 108. — Hilger, Z. **29.** 622. — Nachweis freier Schwefelsäure neben Essigsäure s. Bachmeyer, Z. **22.** 228.

Salzen macht man die Essigsäure durch Destillation mit Phosphorsäure frei[1]) und titriert sie dann im Destillate durch Normalalkali. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung können auch die Methoden der Elementaranalyse benützt werden.

Qualitativer Nachweis der Essigsäure neben anderen, flüchtigen Fettsäuren.

Essigsäure und Ameisensäure. Man kocht die verdünnte wäßrige Lösung der beiden Säuren[2]) mit überschüssigem Silbercarbonat, bis eine abfiltrierte Probe bei abermaligem Erhitzen keine Ausscheidung von metallischem Silber mehr gibt, d. h. bis die Ameisensäure völlig zersetzt ist (s. S. 530). Hierauf filtriert man ab und verdampft das Filtrat (unter Ausschluß des Tageslichtes). Nach genügender Konzentration bilden sich beim Erkalten die charakteristischen Nadeln von essigsaurem Silber.

Essigsäure und Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure. 1) Man sättigt einen Teil des Säuregemisches mit reiner Pottasche, fügt zu diesem neutralisierten Teil die übrige Säure und unterwirft das Ganze der Destillation. Die Essigsäure, als die stärkste Säure, befindet sich dann an Kali gebunden mehr oder minder vollständig im Rückstande, die Säure mit dem höheren Molekulargewichte dagegen (wenigstens zum größten Teil) im Destillate. Durch Wiederholung der partiellen Sättigung und darauffolgenden Destillation können die Säuren ziemlich vollständig getrennt werden.[3])

2) Bei fraktionierter Destillation des Gemenges mit Wasserdampf gehen die Säuren mit höherem Molekulargewichte vor denen mit niedrigerem über.[4])

---

1) R. Fresenius, Z. **5.** 315 und **14.** 172. — Analyse des Bleizuckers: R. Fresenius, Z. **13.** 30, des holzessigsauren Kalks ibid. 153 und **14.** 172, ferner W. Fresenius und Grünhut, Z. **47.** 597.

2) Salzgemische unterwirft man vorher einer Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (s. S. 531 und 533) oder Phosphorsäure.

3) Liebig, Ann. **71.** 355. — Wechsler, M. f. Ch. **14.** 462.

4) Fitz, B. **11.** 46. — S. auch Hecht, Ann. **209.** 319.

3) Auch durch fraktionierte Sättigung der fl
Säuren mit kohlensaurem Silber kann eine annähernde
Trennung bewirkt werden. Die Silbersalze der Säuren mit höherem Molekulargewichte krystallisieren zuerst aus;[1] die einzelnen Fraktionen unterscheiden sich durch ihren Silbergehalt (64,6; 59,6; 55,3; 51,6; 48,4 % Ag in den reinen Salzen).

Bernsteinsäure ($C_4 H_6 O_4$).

Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein und wird daraus durch trockene Destillation dargestellt; sie kommt auch vor im fossilen Holz, in Braunkohlen usw. Sie entsteht bei der Oxydation mancher organischer Substanzen (wie z. B. der Fette) und in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers, in größeren durch Gährung von äpfelsaurem Kalk (unter bestimmten Bedingungen).

Die reine Säure bildet monokline Säulen, schmilzt bei 182° und läßt sich sublimieren, geht hiebei aber teilweise in ihr Anhydrid ($C_4 H_4 O_3$) über. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Äther nach folgenden Verhältnissen:[2]

100 T. Wasser von 18° lösen 6,2 T. Bernsteinsäure
,, ,, ,, ,, 100° ,, 120,8 ,, ,,
,, ,, 90%iger Alkohol v. 15° lösen 12,3 T. Bernsteins.
,, ,, absol. ,, ,, ,, ,, 7,5 ,, ,,
,, ,, Äther ,, ,, ,, ,, 1,26 ,, ,,

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Äther geht Bernsteinsäure in reichlicher Menge in den Äther über.[3]

Durch kochende verdünnte Salpetersäure wird die Bernsteinsäure nicht verändert.

1) Trennung der Essigsäure und Ameisensäure von Propionsäure: Linnemann, Ann. **160.** 223. — S. auch Luck, Z. **10.** 184.

2) Bourgoin, Bull. (2) **21.** 110. — **29.** 243.

3) Nachweis verschiedener organischer Säuren in Äther-Auszügen: Schoorl, Z. ang. **1900.** 367.

Die Bernsteinsäure [$C_2 H_4 (CO_2 H)_2$] ist eine zweibasische Säure; mit den Alkalien bildet sie neutrale und saure Salze entsprechend den Formeln $C_4 H_4 O_4 Me_2$ und $C_4 H_4 O_4 H Me$. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht, die der alkalischen Erden schwer löslich. Die bernsteinsauren Salze zersetzen sich beim Glühen unter Abscheidung von Kohle.

Reaktionen

auf nassem Wege:

Chlorbarium erzeugt in den wäßrigen Lösungen der bernsteinsauren Alkalien keinen Niederschlag. Sättigt man aber die Mischung vorsichtig mit Alkohol (soweit daß keine bleibende Trübung entsteht), so krystallisiert weißes bernsteinsaures Barium ($C_4 H_4 O_4 Ba$) aus, schwer löslich in reinem Wasser, noch weniger in ammoniakhaltigem Wasser und in Weingeist.

Chlorcalcium. Vermischt man die konzentrierte Lösung eines bernsteinsauren Alkalis mit Chlorcalcium, so bildet sich nach einiger Zeit, rascher beim kräftigen Umschütteln oder bei Zusatz von Alkohol, ein krystallinischer Niederschlag (Nadeln) von bernsteinsaurem Calcium ($C_4 H_4 O_4 Ca \cdot 3 H_2 O$).

Eisenchlorid: in neutraler Lösung braunroter, flockiger Niederschlag von basisch-bernsteinsaurem Eisenoxyd, $Fe (OH) (C_4 H_4 O_4)$, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Mineralsäuren.

Salpetersaures Silber: in neutraler Lösung weißer pulveriger Niederschlag von bernsteinsaurem Silber ($C_4 H_4 O_4 Ag_2$). Der Niederschlag wird beim Kochen mit Wasser nicht grau und löst sich nicht merklich auf. (Unterschied von Ameisensäure und Essigsäure.)

Essigsaures Blei: Versetzt man die mäßig konzentrierte k a l t e Lösung eines neutralen bernsteinsauren Salzes mit ü b e r s c h ü s s i g e m essigsaurem Blei, so fällt amorphes bernsteinsaures Blei ($C_4 H_4 O_4 Pb$) aus.

In warmen Lösungen erzeugt essigsaures Blei keinen Niederschlag; beim Erkalten der Mischung scheidet sich jedoch das Bleisalz (besonders beim Schütteln) in glänzenden Krystallschuppen aus. Der Niederschlag löst sich wenig in Wasser, leicht dagegen in verdünnter Salpetersäure und in Kalilauge.

Quantitative Bestimmung.

S. Elementaranalyse.

Weinsäure ($C_4 H_6 O_6$).

Die (gewöhnliche) Weinsäure findet sich sehr verbreitet in den Pflanzen (Früchten), teils im freien Zustande, teils an Kali oder Kalk gebunden. Namentlich der Traubensaft ist reich an saurem weinsaurem Kalium, das sich bei der Gärung des Mostes in den Fässern als sog. Weinstein absetzt. Aus diesem wird die freie Säure dargestellt.

Die Weinsäure entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf einzelne Kohlenhydrate, wie Rohrzucker, Gummi usw.

Die gewöhnliche oder Rechtsweinsäure[1]) bildet luftbeständige, monokline Säulen ($C_4 H_6 O_6$), welche bei 170° schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein und es entwickelt sich unter starker Kohleabscheidung der charakteristische Geruch nach verbranntem Zucker.

---

1) Außer der hier beschriebenen Weinsäure kennen wir noch zwei, bisher nur auf künstlichem Wege erhaltene Säuren von gleicher Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften, die Linksweinsäure (welche das polarisierte Licht nach links dreht) und die inaktive Weinsäure:

Linksweinsäure: Pasteur, Ann. ch. (3) **28.** 56. — Jb. **1853.** 418.

Inaktive Weinsäure: Pasteur, C. r. **37.** 162. — Bull. **1862.** 107. — Dessaignes, C. r. **55.** 769. — Bull. **1863.** 355. — Kekulé, Ann. Suppl. **1.** 375. — Kekulé u. Anschütz, B. **14.** 713. — Jungfleisch, Bull. (2) **18.** 201. — (2) **19.** 101.

In Wasser und Weingeist löst sich die Säure nach folgenden Verhältnissen:

100 T. Wasser	lösen bei	20^0	139 T.
„ „ 90%iger Alkohol	„ „	15^0	41 „
„ „ absol. „	„ „	15^0	25 „

Die wäßrige Lösung dreht das polarisierte Licht nach rechts. In wasser- und alkoholfreiem Äther lösen sich nur geringe Spuren der trockenen Säure. Auch beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Äther geht nur sehr wenig Weinsäure in den Äther über.[1])

Die Weinsäure $[(CH\,OH)_2 \cdot (CO_2\,H)_2]$ ist zweibasisch; mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie saure und neutrale Salze (Tartrate) nach den Formeln $C_4\,H_4\,O_6\,H\,Me$ und $C_4\,H_4\,O_6\,Me_2$. Seignettesalz $(C_4\,H_4\,O_6\,K\,Na \cdot 4\,H_2\,O)$ und Brechweinstein $(2C_4\,H_4\,O_6\,K\,(Sb\,O) \cdot H_2O)$ sind charakteristische Salze der Weinsäure. Die neutralen Salze der Alkalien und die des Aluminiums, Chroms, Eisens sind in Wasser leicht, die übrigen Salze schwer löslich. Beim Erhitzen der trockenen weinsauren Salze erfolgt Ausscheidung von Kohle und es tritt der Geruch nach verbranntem Zucker auf.

Reaktionen

auf nassem Wege:

Essigsaures Kalium erzeugt in kalten, mäßig konzentrierten Lösungen von freier Weinsäure oder sauren weinsauren Salzen (namentlich bei kräftigem Schütteln) einen krystallinischen Niederschlag (rhombische Prismen) von saurem weinsaurem Kalium [Weinstein] $(C_4\,H_4\,O_6\,HK)$, schwer löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. (Charakteristische Reaktion der Weinsäure.) Der Nieder-

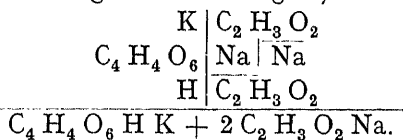
---

1) Ein geringer Alkoholgehalt des Äthers erhöht übrigens die Löslichkeit der Weinsäure in letzterem sehr bedeutend. S. Claus, Z. **17.** 314 und Neßler, Z. **18.** 230.

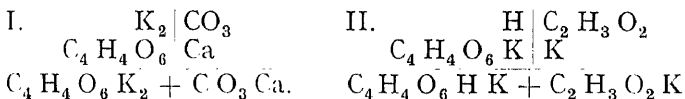
schlag löst sich leicht in ätzenden und in kohlensauren Alkalien, sowie in Mineralsäuren.[1])

In den wässerigen Lösungen neutraler weinsaurer Salze erhält man eine Ausscheidung von saurem weinsaurem Kalium, wenn man außer essigsaurem Kalium noch Essigsäure hinzufügt:[2])

$$\begin{array}{r|l} K & C_2H_3O_2 \\ C_4H_4O_6 & Na \mid Na \\ H & C_2H_3O_2 \end{array}$$

$$C_4H_4O_6HK + 2\,C_2H_3O_2Na.$$

Endlich kann man die Weinsäure durch diese Reaktion auch in vielen unlöslichen Salzen erkennen, wenn man letztere mit neutralem kohlensaurem Kalium kocht (I) und die abfiltrierte konzentrierte Flüssigkeit (welche jetzt leicht lösliches neutrales weinsaures Kalium enthält) mit Essigsäure ansäuert (II); z. B.:

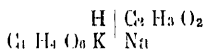
I. $\begin{array}{r|l} K_2 & CO_3 \\ C_4H_4O_6 & Ca \end{array}$ II. $\begin{array}{r|l} H & C_2H_3O_2 \\ C_4H_4O_6K & K \end{array}$

$C_4H_4O_6K_2 + CO_3Ca.$ $C_4H_4O_6HK + C_2H_3O_2K$

Chlorcalcium: in neutraler konzentrierter Lösung (bei Abwesenheit von Ammonsalzen) weißer, flockiger, nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag von weinsaurem Calcium ($C_4H_4O_6Ca \cdot$

1) Aus letzterem Grunde erhält man mit salpetersaurem Kalium die Reaktion weniger sicher als mit essigsaurem Kalium, denn bei der Wechselwirkung zwischen Weinsäure und salpetersaurem Kalium wird Salpetersäure frei. (S. S 51.)

Flüssigkeiten, welche voraussichtlich sehr geringe Mengen von freier Weinsäure enthalten, teilt man behufs Anstellung obiger Reaktion in zwei Hälften, neutralisiert die eine Hälfte genau mit kohlensaurem Kalium, fügt die andere Hälfte der Flüssigkeit hinzu und dampft ein. Die konzentrierte Lösung liefert dann beim Erkalten Kryställchen von Weinstein.

2) Beim Seignettesalz ist natürlich der Zusatz eines Kalisalzes überflüssig:

$$\begin{array}{r|l} H & C_2H_3O_2 \\ C_4H_4O_6K & Na \end{array}$$

$4\,H_2O$)[1], nach erfolgter Ausscheidung äußerst wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Salzsäure und Salpetersäure, beträchtlich löslich in Essigsäure, namentlich beim Erwärmen.

Nicht allzu konzentrierte essigsaure Lösungen der Weinsäure und ihrer Salze geben deshalb mit Chlorcalcium keinen Niederschlag; bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxalsäure fällt jedoch mit dieser auch ein beträchtlicher Anteil der Weinsäure aus,[2]) in solchem Falle prüft man den Niederschlag auf Weinsäure mittelst Resorcin-Schwefelsäure (s. diese).

Die Gegenwart von Ammonsalzen kann die Ausscheidung des weinsauren Kalks verzögern oder auch verhindern. Der Niederschlag löst sich ferner in kalter, kohlensäurefreier, konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter Bildung von leicht löslichem, weinsaurem Kalium-Calcium.[3]) Erhitzt man diese Lösung, so scheidet sich gallertartiges weinsaures Calcium aus.

Kalkwasser, im Überschusse zu der Lösung der freien Weinsäure oder ihrer Salze gesetzt, fällt ebenfalls neutrales weinsaures Calcium.

---

1) In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, dann aber direkt in krystallisierter Form; Reiben der Gefäßwand mit einem Glasstabe befördert die Abscheidung aus der übersättigten Lösung: Schon bei der Verdünnung 1 : 30 entsteht nicht sofort eine Fällung; die Krystallisation wird aber auch bei wesentlich stärkerer Verdünnung eine sehr vollständige, wenn man (unter öfterem Umrühren) einige Stunden stehen läßt.

2) W. Fresenius, Z. **38.** 33. — Palladini, Gazz. **30.** II. 146.

3) Infolge der Bildung dieser Verbindung entsteht in der konzentrierten Lösung eines neutralen weinsauren Alkalis bei tropfenweisem Zusatz von Chlorcalciumlösung erst dann ein bleibender Niederschlag, wenn das Chlorcalcium im Überschusse ist.

In Wasser leicht lösliche und durch ätzende (teilweise auch durch kohlensaure) Alkalien nicht zersetzbare Verbindungen bilden die weinsauren Alkalien auch mit Aluminium, Chrom, Eisen, Kupfer etc. Deshalb entsteht in den mit Weinsäure versetzten Lösungen dieser Metalle durch überschüssiges Alkali kein Niederschlag (s. S. 100, 145, 225).

Gipslösung gibt mit freier Weinsäure keine Niederschlag, mit weinsauren S a l z e n erst nach längerem Stehen eine schwache Trübung. (Unterschied von Oxalsäure.)

Salpetersaures Silber: in neutraler Lösung weißer käsiger Niederschlag von weinsaurem Silber ($C_4H_4O_6Ag_2$), unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser wird der Niederschlag schwarz (Ausscheidung von metallischem Silber). Derselbe ist leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Löst man denselben in möglichst wenig Ammoniak, wirft dann in die Flüssigkeit ein Körnchen Silbernitrat und erwärmt s c h w a c h, so erhält man einen Silberspiegel.

Essigsaures Blei: in neutraler Lösung weißer, flockiger Niederschalg von weinsaurem Blei ($C_4H_4O_6Pb$), leicht löslich in Salpetersäure und in A m m o n i a k.

Resorcin-Schwefelsäure. Erwärmt man eine Spur von fester Weinsäure oder trockenem weinsaurem Salz mit einer ca. 1proz. Lösung von Resorcin in konz. Schwefelsäure auf ungefähr 100°, so entsteht eine prächtige violettrote Färbung.[1]) (Äußerst empfindliche Reaktion. Unterschied von Oxalsäure und Citronensäure.)

Quantitative Bestimmung.

Die g e w i c h t s a n a l y t i s c h e Bestimmung der Weinsäure erfolgt nach den Methoden der Elementaranalyse.

M a ß a n a l y t i s c h bestimmt man freie Weinsäure sowie auch Weinstein (saures weinsaures Kalium) auf alkalimetrischem Wege.

A b g e s c h i e d e n wird die Weinsäure sehr häufig in Form von Weinstein, der sich auf Zusatz von

1) Mohler, Bull (3) **4.** 728. — S. auch Fenton, News. **43.** 110.

Ätheralkohol vollständig abscheidet und alkalimetrisch bestimmt werden kann. [1])

Traubensäure ($C_4 H_6 O_6 + C_4 H_6 O_6 + 2 H_2 O$).

Sie entsteht beim Vermischen äquivalenter Mengen von Rechts- und Links-Weinsäure, beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170° usw. Sie tritt ferner als Oxydationsprodukt gewisser Kohlenhydrate auf.

Die Traubensäure bildet farblose, trikline Krystalle, welche an der Luft verwittern und bei 100° ihr Krystallwasser vollständig verlieren (Unterschied von Weinsäure). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 203—204° und zersetzt sich dann unter Abscheidung von Kohle und unter Entwicklung des Geruches nach verbranntem Zucker.

Die Traubensäure löst sich in Wasser und in Alkohol schwieriger als die Weinsäure:

100 T. Wasser von 20° lösen 20,66 T.
100 T. 92%iger Alkohol lösen 2,08 T.

Dagegen löst sich die Traubensäure leichter in Äther als die Weinsäure; sie kann aus ihren wässerigen Lösungen durch Äther ausgeschüttelt werden. Die wässerige Lösung lenkt das polarisierte Licht n i c h t ab. (Unterschied von Weinsäure.)

---

1) Über Bestimmung der Weinsäure in Rohstoffen wie Weinstein etc. s. bes. Vogel, Z. **7.** 149. — Scheurer-Kestner, C. r. **86.** 1024. — Grosjean, Z. **19.** 373. — Goldenberg, Geromont u. Co., Ztg. **12.** 390. — Z. **47.** 57. — Z. **37.** 312. 382. — Bornträger, Z. **25.** 327. — **26.** 699. — Lorenz, Z. **27.** 8 u. Ztg. **12.** 215. — Philipps bez. R. Fresenius, Z. **29.** 577. — Tóth, Ztg. **14.** 63. — Ordonneau, Bull. (3) **9.** 66. — S. auch Ztg. **22.** 404. 427.

Bestimmung der Weinsäure und des Weinsteins im Weine: Berthelot und de Fleurieu, C. r. **57.** 394. — Kissel, Z. **8.** 409. — Fleischer, Z. **13.** 328. — Amthor, Z **21.** 195. — Piccard, ibid. 424. — Schmitt u. Hiepe, ibid. 534. — Neßler und Barth, Z. **22.** 159. — Kayser, Rep. **1.** 290. — **2.** 150. — Z. **23.** 28. — Ackermann, Z **31.** 405. — Carpené, Ztg. **18.** R. 73. — S. auch Z. ang. **1898.** 1143.

Die Traubensäure ist zweibasisch; sie bildet mit Alkalien saure und neutrale Salze, entsprechend den Formeln $C_4H_4O_6HMe$ und $C_4H_4O_6Me_2$, außerdem aber auch Doppelsalze, von denen das traubensaure Natriumammonium ($C_4H_4O_6NaNH_4$) dadurch besonders interessant ist, daß es in wässeriger Lösung zerfällt in rechtsweinsaures und in linksweinsaures Natriumammoniumsalz, welche beiden in ihren Krystallen entgegengesetzte Hemiëdrie zeigen und deshalb leicht mechanisch von einander getrennt werden können.[1]) In ihrem Verhalten zu Reagentien unterscheiden sich die traubensauren Salze äußerst wenig von den Salzen der Weinsäure. Die trockenen Salze entwickeln beim Erhitzen den Geruch von verbranntem Zucker und scheiden Kohle ab.

Reaktionen

auf nassem Wege:

Essigsaures Kalium: in kalter, konzentrierter Lösung der freien Traubensäure weißer, krystallinischer Niederschlag von saurem, traubensaurem Kalium ($C_4H_4O_6HK$), in Wasser etwas leichter löslich als Weinstein, leicht löslich in Mineralsäuren und in ätzenden Alkalien.

Chlorcalcium: in neutraler Lösung weißer, krystallinischer Niederschlag von traubensaurem Calcium ($C_4H_4O_6Ca, 4H_2O$), äußerst schwer löslich in Wasser,[2]) leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure. (Unterschied von weinsaurem Calcium.) In der salzsauren Lösung des Niederschlages entsteht auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak sofort ein Niederschlag. (Unterschied von Weinsäure.) Gegen Kali- und Natronlauge verhält sich der Niederschlag wie das Kalksalz der Weinsäure. (S. S. 540.)

---

1) S. Pasteur, Ann. ch. (3) **28.** 56. — Gernez, C. r. **63.** 843

2) S. über die Löslichkeit Kekulé, Ann. Suppl. **1.** 378.

Kalkwasser fällt sofort traubensaures Calcium.

Gipslösung: Ebenso. (Unterschied von Weinsäure.)

Salpetersaures Silber | **Essigsaures Blei** } verhalten sich zu traubensauren Salzen ähnlich wie zu den Salzen der Weinsäure. S. S. 541.

Resorcin-Schwefelsäure wird beim Erwärmen mit Traubensäure ebenfalls rot, jedoch weniger leicht als durch Weinsäure (s. S. 541).

Quantitative Bestimmung.

S. Elementaranalyse.

Citronensäure ($C_6 H_8 O_7 + H_2 O$).

Die Citronensäure kommt sehr verbreitet (im freien Zustande sowie an Kali bez. Kalk gebunden) in Früchten vor (Citronen, Stachelbeeren, Johannisbeeren usw.); dargestellt wird sie aus dem Citronensaft. Sie bildet farblose, rhombische, wasserhaltige Prismen ($C_6 H_8 O_7 + H_2 O$), welche bei 70—75° unter Wasserverlust sintern. Die wasserfreie Säure schmilzt erst bei 153 bis 154°; bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein.

Die Citronensäure löst sich in Wasser, Weingeist und Äther[1]:

100 T. kalten Wassers lösen 133 T. Säure.
100 „ 90%igen Alkohols lösen bei 15° 52,8 T. Säure
100 „ absoluten „ „ „ 15° 75,9 „ „
100 „ wasserfreien Äthers „ „ 15° 9,1 „ „

Sie ist eine dreibasische Säure [$C_3 H_4 OH (CO_2 H)_3$] und bildet drei Reihen von Salzen (C i t r a t e) ($C_6 H_7 O_7 Me$, $C_6 H_6 O_7 Me_2$, $C_6 H_5 O_7 Me_3$). Von den neutralen Salzen sind hauptsächlich die der Alkalien in Wasser leicht löslich; sie bilden mit den citronensauren Salzen des Eisenoxyds und der Tonerde leicht lösliche Doppelsalze. Die Citronensäure verhindert ebenso wie die Weinsäure die Fällung des Eisens und des Aluminiums

---

1) S. Bourgoin, Bull. (2) 29. 244.

durch ätzende Alkalien. Beim Erhitzen der trockenen Salze wird Kohle ausgeschieden.

Reaktionen

auf nassem Wege:

Kalkwasser. Versetzt man die Lösung der freien Säure oder ihrer Alkalisalze mit überschüssigem Kalkwasser und erhitzt zum Kochen, so scheidet sich flockiges, neutrales, citronensaures Calcium ($(C_6H_5O_7)_2Ca_3 \cdot 4H_2O$) aus, welches sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit sehr leicht in wenig Chlorammonium löst und bei anhaltendem Kochen aus dieser Lösung wieder ausfällt.

Chlorcalcium: in saurer wie auch in neutraler (mäßig verdünnter) Lösung kein Niederschlag. (Unterschied von Weinsäure). Setzt man dagegen das Chlorcalcium zu der mit kohlensäurefreiem überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung eines citronensauren Alkalis und kocht dann, so entsteht ein weißer krystallinischer Niederschlag von neutralem citronensaurem Calcium, leicht löslich in Essigsäure, ferner [nach dem Erkalten] leicht löslich in Chlorammonium (Unterschied von Traubensäure), aus dieser Lösung wieder fällbar durch anhaltendes Kochen, besonders bei Gegenwart von Ammoniak. Letzteres Verhalten dient hauptsächlich zum Nachweis der Citronensäure: Saure oder neutrale Lösungen werden mit einem Überschusse von Ammoniak und von Chlorcalcium versetzt und einige Zeit zum Kochen erhitzt: Ein weißer, krystallinischer Niederschlag, welcher sich beim Erkalten teilweise wieder löst, zeigt die Gegenwart von Citronensäure[1]) an. (Vgl. S. 540.)

[1]) In Wasser unlösliche Substanzen kocht man mit Sodalösung; dann filtriert man von den gebildeten Carbonaten ab, säuert das Filtrat, welches jetzt citronensaures Natrium enthält, mit Salzsäure an, übersättigt mit Ammoniak und verfährt wie oben. Ist gleichzeitig Weinsäure zugegen, so fällt diese schon beim Zusatze

Salpetersaures Silber: in neutraler Lösung pulvriger Niederschlag von neutralem citronensaurem Silber ($C_6 H_5 O_7 Ag_3$), welches sich beim Kochen mit wenig Ammoniak oder Wasser unter Ausscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Essigsaures Blei erzeugt in den Lösungen der freien Säure und ihrer Salze einen flockigen, weißen Niederschlag von neutralem citronensaurem Blei ($(C_6 H_5 O_7)_2 Pb_3, H_2 O$), leicht löslich in Ammoniak.

Quantitative Bestimmung.

Die Analyse der Citronensäure und ihrer Salze wird nach den Methoden der Elementaranalyse ausgeführt. [1])

Elementaranalyse organischer Substanzen.

Von der großen Anzahl der organischen (Kohlenstoff-) Verbindungen zeichnen sich relativ sehr wenige durch so charakteristische Reaktionen aus, daß es möglich wäre, dieselben einfach auf qualitativem Wege in ähnlicher Weise zu identifizieren, wie dies bei den meisten anorganischen Verbindungen der Fall ist. Manchmal können zwar die physikalischen Eigenschaften der Substanz, wie Geruch, Krystallform, Schmelzpunkt, Siedepunkt, optisches Drehungsvermögen usw. ausreichende Anhaltspunkte für die Identifizierung einer Kohlenstoffverbindung liefern, weitaus in den meisten Fällen ist es aber notwendig, in erster Linie die Elementarzusammensetzung derselben zu ermitteln, d. h. festzustellen,

---

des Chlorcalciums zu der kalten ammoniakalischen Lösung aus; in diesem Falle wäre das Filtrat zum Kochen zu erhitzen. S. auch Allen, C.-Bl. (3) **7.** 713 — Cailletet, Z. **17.** 499. — Nachweis der Citronensäure mit Hilfe ihres in charakteristischen Formen krystallisierenden neutralen Bariumsalzes s. Kämmerer, Z. **8.** 298.

1) S. auch Fleischer, Z. **13.** 328. — Creuse, News, **26.** 50. — Soldaini e Bertè, Gazz. **29.** I. 489.

1) welche Elemente in der betreffenden Verbindung enthalten sind, und

2) in welchem gegenseitigen Mengenverhältnisse sich diese Elemente in der Verbindung vorfinden.

Natürlich muß auch hier im allgemeinen die qualitative Analyse der quantitativen vorausgehen; sehr häufig kann jedoch die Gegenwart einzelner Elemente (z. B. des Sauerstoffs) in organischen Verbindungen nur indirekt (durch die Differenz) nach der quantitativen Bestimmung der übrigen Elemente ermittelt werden.

Qualitative Elementaranalyse.

Nachweis des Kohlenstoffs.

Die Frage, ob eine zu untersuchende Substanz überhaupt eine organische (Kohlenstoff-) Verbindung sei oder nicht, läßt sich in sehr vielen Fällen durch Erhitzen der trockenen Substanz auf Platinblech oder im Porzellantiegel beantworten. Die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen schwärzt sich hiebei durch Ausscheidung von Kohle.[1])

In Verbindungen, welche bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind, wie Oxalsäure, Anilin usw., kann der Kohlenstoff nur dadurch nachgewiesen werden, daß man denselben zu Kohlensäure oxydiert: Man „verbrennt“ das Untersuchungsobjekt mit glühendem Kupferoxyd oder chromsaurem Blei und leitet die Verbrennungsprodukte in klares Kalk- oder Baritwasser, welches durch die etwa gebildete Kohlensäure getrübt wird.

1) Manche anorganische Verbindungen werden beim Glühen ebenfalls schwarz, z. B. Kupfervitriol, der dabei in schwarzes Kupferoxyd verwandelt wird. Diese schwarze Färbung verschwindet aber nicht bei anhaltendem Erhitzen, während der durch Zersetzung organischer Verbindungen ausgeschiedene Kohlenstoff bei andauerndem Glühen unter Luftzutritt vollständig verschwindet (verbrennt).

Außer Kohlenstoff finden sich in natürlichen organischen Verbindungen häufig noch die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, seltener Schwefel und Phosphor; in künstlich dargestellten Kohlenstoffverbindungen können selbstverständlich alle möglichen Elemente enthalten sein, doch sind auch hier außer den oben genannten gewöhnlich nur die Halogene und die Metalle als häufiger vorkommende Bestandteile zu berücksichtigen.

Nachweis des Wasserstoffs.

Die getrocknete Kohlenstoffverbindung wird mit ausgeglühtem Kupferoxyd oder chromsaurem Blei in einem von Feuchtigkeit befreiten Apparate verbrannt: Das Auftreten von Wassertröpfchen an den kälteren Teilen des Apparates, sowie die Gewichtszunahme eines vorgelegten Chlorcalciumrohres ist ein Beweis für den Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz.

Nachweis des Sauerstoffs.

Wir kennen bis jetzt keine allgemein brauchbare Methode zum qualitativen Nachweis von Sauerstoff in organischen Verbindungen. Man schließt auf die Gegenwart desselben aus dem Verluste (gegenüber 100%), welcher sich bei der quantitativen Bestimmung aller übrigen Bestandteile der Verbindung ergibt.

Nachweis des Stickstoffs.

Manche Kohlenstoffverbindungen geben ihren Stickstoffgehalt schon dadurch zu erkennen, daß sie beim Erhitzen den bekannten unangenehmen Geruch nach versengten Haaren oder Federn entwickeln.

Sicherer gelingt der Nachweis des Stickstoffs durch folgende Reaktionen:

1) Man glüht die Substanz mit (Kalihydrat oder) Natronkalk im Proberöhrchen. Hiedurch wird der Stickstoff in Ammoniak verwandelt (welches leicht

nachzuweisen ist), während de
säure oxydiert und in Metallca
gleichzeitig entwickelt sich Wa...

Diese Reaktion geben jedoch n
stoffhaltigen Verbindungen; einige ders...
Anilin) verflüchtigen sich unzersetzt, and
Indigo, Chinin, Nitroverbindungen usw.) wei
durch das Alkali zersetzt, geben aber hierbei nicht
Ammoniak, sondern andere stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte. In solchen Fällen verfährt man nach (2).

2) Alle stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen liefern beim Erhitzen mit metallischem Kalium oder Natrium in Proberöhrchen Cyanmetall, dessen Entstehung durch die Überführung in Berlinerblau (oder Schwefelcyaneisen) (S. 512) nachzuweisen ist:

Man gibt etwas von der Substanz in eine saubere Reibschale, gibt ein kleines Stückchen metallisches Kalium oder Natrium (zwischen Filtrierpapier trocken gepreßt!) hinzu, knetet mit dem Pistill Substanz und Metall zusammen, bringt das Gemisch in ein schwer schmelzbares Proberohr, erhitzt bis zum Eintritte lebhafter Reaktion, taucht dann das noch heiße Rohr in ein Bechergläschen mit Wasser, gießt oder filtriert die entstandene Lösung von den Glassplittern (und kohligen Produkten) ab, fügt wenig Ferrosulfat hinzu, kocht, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und setzt schließlich noch Eisenchlorid hinzu. Der Verlauf der einzelnen Vorgänge wurde S. 512 erklärt; ein Zusatz von Lauge ist jedoch bei diesem Stickstoff-Nachweis überflüssig (unter Umständen sogar schädlich), weil dabei das Alkalimetall wohl ausnahmslos in solchem Überschusse verwendet wird, daß beim Auflösen der Schmelze in Wasser ohnedies Alkalihydroxyd entsteht.

Nachweis des Schwefels.

1) Man erhitzt die Substanz mit Salpetersäure bezw. Königswasser, oder schmilzt dieselbe mit einem Gemenge von salpetersaurem (chlorsaurem) Kalium

und Soda. In beiden Fällen wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, welche in bekannter Weise nachgewiesen wird.

2) Durch Erhitzen schwefelhaltiger Kohlenstoffverbindungen mit metallischem Natrium entsteht Schwefelnatrium, nachweisbar in der wäßrigen Lösung der Schmelze durch Nitroprussidnatrium (s. S. 379).[1]

Nachweis des Phosphors.

Der Phosphor wird durch dieselben Oxydationsmittel, welche man beim Nachweis des Schwefels verwendet, in Phosphorsäure übergeführt, die dann durch molybdänsaures Ammoniak oder durch Magnesiamischung nachgewiesen werden kann.[2]

Nachweis der Halogene (Cl, Br, J).

1) In manchen halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen (z. B. in den halogenwasserstoffsauren Salzen der organischen Basen, in den Säurechloriden [Acetylchlorid, Benzoylchlorid] und ähnlichen leicht zersetzbaren Körpern) kann der Halogengehalt einfach durch Zusatz von Silbernitrat-Lösung und verdünnter Salpetersäure erkannt werden. Es erfolgt sofort oder nach kurzem Erwärmen Ausscheidung von unlöslichem Halogensilber.

2) Aus vielen Halogensubstitutionsprodukten der organischen Säuren und der Alkohole werden die Halogene durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser oder verdünntem Alkohol leicht eliminiert und sind dann in der mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Lösung, welche dieselben als Halogenmetall enthält, durch salpetersaures Silber nachweisbar.

3) Alle halogenhaltigen Kohlenstoffberbindungen liefern unlösliches Halogensilber, wenn man sie ent-

---

1) Vohl, Dingl. **168.** 49. — B. **9.** 875. — S. auch Schönn, Z. **8.** 52.

2) S. auch Schönn, Z. **8.** 55.

weder bei Gegenwart von salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure oxydiert oder wenn man die organische Substanz durch Glühen mit metall. Natrium oder Calciumoxyd oder salpetersaurem Kalium und Soda zerstört und die wässerige Lösung der Schmelze (nach dem Ansäuern) mit salpetersaurem Silber versetzt.[1])

Nachweis von Metallen.

Die Metalle können in den organischen Substanzen sehr häufig nicht direkt durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden; so wird z. B. das Aluminium bei Gegenwart von Weinsäure durch keines der gewöhnlichen Fällungsmittel aus seinen Lösungen ausgeschieden. (Vgl. auch S. 225.) Man zerstört deshalb zunächst durch Glühen oder durch Oxydation die organische Substanz und prüft dann erst auf die einzelnen Metalle nach den gebräuchlichen Methoden.

Quantitative Elementaranalyse.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden bei der Analyse organischer Substanzen immer gleichzeitig bestimmt. Zu diesem Zwecke verbrennt man die Verbindung mit einem Oxydationsmittel (glühendes Kupferoxyd, chromsaures Blei, heißer Sauerstoff usw.), wodurch sämtlicher Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und sämtlicher Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird. Die beiden Oxydationsprodukte fängt man in gewogenen Absorptionsapparaten auf, aus deren Gewichtszunahme die Quantität des vorhanden gewesenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs leicht berechnet werden kann.[2])

1) S. auch Erlenmeyer, Zts. f. Ch. **7.** 638. — Beilstein, B. **5.** 620. — Marsh, Z. **28.** 714.

2) Oxydation auf nassem Wege: Messinger, B. **23.** 2756 und hiezu J. Thiele, Ann. **273.** 151. — Phelps, Z. anorg. **16.** 85.

Absorptions-Apparate. [1])

Zur Absorption des bei der Verbrennung entstehenden Wasserdampfes benützt man ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr (Fig. 46). In die Kugel a desselben bringt man zunächst einen Baumwollenpausch, dann werden beide Schenkel mit gekörntem (bei 150° getrocknetem) Chlorcalcium gefüllt. Auf das im Schenkel b befindliche Chlorcalcium legt man ebenfalls etwas Baumwolle, verschließt dann die Röhre durch einen Korkstopfen schneidet den Stopfen gerade über dem Ende von b ab und bedeckt die Oberfläche des Korks vollständig mit geschmolzenem Siegellack. Hierauf leitet man durch die Röhre einige Zeit Kohlensäuregas, um das in dem Chlorcalcium etwa enthaltene Calciumoxyd in kohlensaures Calcium zu verwandeln und verdrängt schließlich die Kohlensäure wieder sorgfältig durch Luft. Das Chlorcalciumrohr wird bis zum Gebrauche an seinen beiden Enden durch kurze Schlauchstücke mit eingeschobenem Glasstäbchen verschlossen.

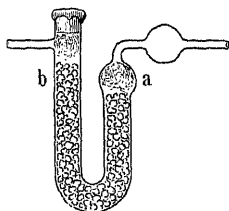



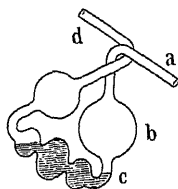
Fig. 46.

Das Kohlendioxyd kann durch Kalilauge in dem von Liebig angegebenen Kaliapparate (Fig. 47) absorbiert werden. Um denselben zu füllen, taucht man die mit der größeren Kugel b in Verbindung stehende Röhre a in reine Kalilauge (1 : 5) und saugt bei d so lange, bis bei vertikaler Stellung der Röhre b c die beiden untersten Kugeln ganz und die dritte Kugel zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt ist. Hierauf trocknet man die Röhren a und d innen und außen sorgfältig durch zu-

Fig. 47.

---

1) S. auch Volhard, Ann. **176.** 339. — Delisle, B. **24.** 271. — Bredt u. Posth, Ann. **285.** 385.

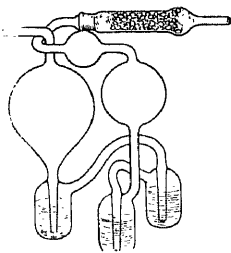
sammengedrehte Papierstreifchen und verschließt sie wie das Chlorcalciumrohr.

An diesen Kaliapparat wird bei der Verbrennung noch ein Röhrchen (Fig. 48), das sogen. Kaliröhrchen angefügt, welches mit festem Ätzkali gefüllt ist und den Zweck hat, das von der Kalilauge etwa nicht absorbierte Kohlendioxyd sowie namentlich die aus dem Kaliapparate entweichenden Wasserdämpfe aufzunehmen. Die Menge des Kohlendioxyds ergibt sich daher aus der Gewichtszunahme des Kaliapparates und des Kaliröhrchens. Man füllt letzteres in der Weise, daß man zunächst in die kugelförmige Ausbauchung des Röhrchens etwas langfaserigen Asbest bringt, dann dasselbe vollständig mit kleinen Stückchen von Ätzkali anfüllt, darauf eine Asbestschicht legt und endlich mit einem Korke verschließt, durch den ein kleines Glasröhrchen gesteckt ist. Der Kork wird wie beim Chlorcalciumrohr abgeschnitten und mit Siegellack überzogen, worauf man die Enden des Röhrchens durch Kautschukkäppchen verschließt.

Fig. 48.

Zumeist wird aber jetzt ein „standfester" Kaliapparat mit angeschliffenem Kaliröhrchen (Fig. 49) benützt; beide Teile werden gemäß obiger Angaben mit Lauge und festem Ätzkali gefüllt, aber direkt zusammen gewogen.[1])

Fig. 49.

Berechnung. Die Apparate werden vor und nach der Verbrennung (ohne den Kautschukverschluß) genau gewogen. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres, dividiert durch 9 ergibt (annähernd) die Menge des Wasser-

1) Beide Arten von Kaliapparaten sollen für jede einzelne Analyse frisch gefüllt werden. — S. auch Wetzel, B. **36.** 161.

stoffs ($H_2O : H_2 = 18 : 2$), die Summe der Gewichtszunahmen des Kaliapparates und des Kaliröhrchens, multipliziert mit $\frac{3}{11}$ ergibt die Menge des Kohlenstoffs ($CO_2 : C = 44 : 12$) in der analysierten Substanz. [1])

Verbrennungs-Methoden.

Die Verbrennung der Kohlenstoffverbindungen kann bewerkstelligt werden

1) mittelst Kupferoxyds
 a) im geschlossenen Rohre
 b) im offenen Rohre
2) mittelst Bleichromat

(1a, 1b, 2: unter Mitwirkung von Sauerstoff)

3) mittelst heißen Sauerstoffs, wobei metallisches Platin den Sauerstoffüberträger bildet. [2])

Außerdem wurde als Oxydationsmittel noch Quecksilberoxyd vorgeschlagen. [3])

1) Verbrennung mit Kupferoxyd.

a) Verbrennung im geschlossenen Rohre.

Bei dieser (im Prinzip von Liebig angegebenen) Methode wird die Substanz in einer auf der einen Seite geschlossenen Röhre (Bajonettrohr) aus schwer schmelzbarem Glase durch frisch ausgeglühtes gekörntes Kupferoxyd verbrannt.

Das Ausglühen des Kupferoxyds bewerkstelligt man am besten in einer Röhre von der-

---

1) Zweckmäßig bedient man sich auch hier der Logarithmen. Liefern S g Substanz c g CO_2 und w g H_2O, so ist log (% C) = 1,43573 + log c — log S und log (% H) = 1,04869 + log w — log S.

2) S. hiezu Kopfer, Z. **17.** 1. — Demel, B. **15.** 604. — Dennstedt, B. **30.** 1590. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Aufl., Hamburg 1906. — Z. physiol. **52.** 181. B. **40.** 3677. 4300. **41.** 600. Ztg. **32.** 77. — Über die allgemeine Brauchbarkeit der Dennstedt-Methode sind die Ansichten noch geteilt; auch im Freiburger Institut wurden mehrfach ungünstige Resultate erhalten.

3) S. Mitscherlich, Z. **15.** 371 und Frerichs, B. **10.** 26. — S. ferner Oser, M. f. Ch. **11.** 486

selben Form (Fig. 50), wie sie auch bei der eigentlichen Verbrennung zur Anwendung gelangt. Die Röhre wird mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt, so daß bei a noch ein leerer Raum von mehreren Zentimetern Länge

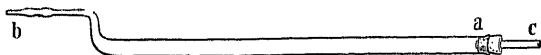



Fig. 50.

verbleibt. Dann befestigt man in a mittelst eines Korkstopfens ein beiderseits offenes Glasröhrchen (c), setzt dieses mit einem Aspirator in Verbindung und erhitzt die (bei b offene) Röhre in einem Verbrennungsofen (Fig. 51)[1]) allmählich zum Glühen, während man zugleich durch dieselbe einen langsamen Luftstrom saugt. Das Röhrchen c beschlägt sich hiebei alsbald mit Wasser; sobald nun bei andauerndem Glühen des

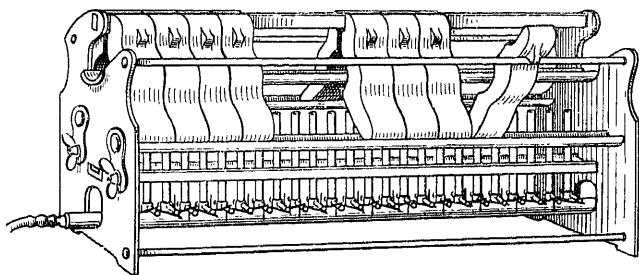



Fig. 51.

Kupferoxyds dieser Beschlag von Wasser verschwunden ist, unterbricht man die Verbindung zwischen c und dem Aspirator, verbindet dagegen die Spitze b durch einen Kautschukschlauch mit einem Sauerstoffgasometer und leitet über das (fortwährend im Glühen erhaltene)

1) S. auch Volhard, Ann. **284**. 241. — Allihn, Ztg. **25**. 1113. — Pregl, B. **38**. 1434. — Elektrischer Ofen: Heräus, Hanau (B. **39**. 1616). — S. auch v. Konek, B. **39**. 2263.

Kupferoxyd wasser- und kohlensäurefreies[1]) Sauerstoffgas, bis aus c reiner Sauerstoff ausströmt. Nun entfernt man den Stopfen mit dem Röhrchen c, ersetzt ihn durch einen luftdicht schließenden Stopfen, welcher ein Chlorcalciumrohr (Fig. 52) trägt, entfernt den Schlauch bei b und schmilzt hier die Spitze der Röhre zu.

Fig. 52.

Während man das Kupferoxyd im Verbrennungsofen erkalten läßt, werden die zur Ausführung der Analyse nötigen Apparate vorbereitet und gewogen.

Die Verbrennungsröhre (Fig. 53) muß auf das sorgfältigste gereinigt und durch Erhitzen (rasches Bewegen über einer Flamme unter zeitweisem Saugen [mit dem Munde] bei b Fig. 50) getrocknet werden, worauf man sie bei b zuschmilzt und bei a bis zum Gebrauche durch einen Stopfen mit eingesetztem Chlorcalciumrohr verschließt.

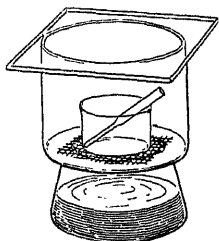
Fig. 53.

Ist eine feste Substanz zu analysieren, so bringt man sie in ein kleines Wägeröhrchen mit angeschmolzenem Glasstabe (letzterer ca. 6 cm lang) (Fig. 54); die Wägung eines solchen Röhrchens wird in einer Glasschale mit flachem Boden bewerkstelligt und zur Aufbewahrung beider bedient man sich eines Exsiccators von entsprechender Form. Flüssige Substanzen füllt man in ein auf der einen Seite zugeschmolzenes gewogenes Röhrchen (Fig. 55), indem man es bei b

Fig. 54.

1) Reinigungsapparat hiezu: H. Schiff, Ztg. 18. 1904.

über einer Gasflamme erwärmt (um die Luft aus demselben zu vertreiben) und noch warm mit dem offenen Ende (a) in die betreffende Flüssigkeit eintaucht. Bei der Abkühlung steigt die Flüssigkeit in die Ausbauchung (b) empor, worauf man das Röhrchen herausnimmt, abtrocknet und nach dem Erkalten wägt.[1]) Die Gewichtszunahme ergibt die Menge der eingefüllten Substanz.

Ist so alles vorbereitet, so schreitet man zur *Ausführung* der Analyse:

Man füllt zunächst die Verbrennungsröhre ungefähr bis c (Fig. 56) mit dem ausgeglühten Kupferoxyd und fügt nun die Substanz hinzu. Bei der Analyse *fester* Stoffe führt man das die Substanz enthaltende gewogene Röhrchen (Fig. 54) mittelst des angeschmolzenen Glasstabes in die horizontal gehaltene Verbrennungsröhre ein, neigt dann diese etwas (das Ende b nach abwärts),

b
a
Fig. 55.

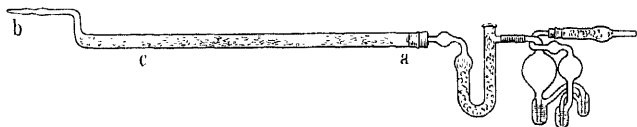



Fig. 56.

so daß die Substanz auf das Kupferoxyd fällt, hält die Röhre wieder horizontal und zieht das Röhrchen am Glasstabe heraus. Das Wägeröhrchen wird hierauf in den Exsiccator gestellt und später zurückgewogen; seine Gewichtsabnahme ergibt die angewendete Menge der Substanz.

Bei der Analyse *flüssiger* Substanzen wird das gewogene Röhrchen (Fig. 55) so auf das Kupferoxyd geworfen, daß b nach oben gerichtet ist[2]).

1) Bei leicht flüchtigen oder hygroskopischen Flüssigkeiten muß das Röhrchen vor der Wägung bei a zugeschmolzen werden.

2) War dasselbe zugeschmolzen worden, so ritzt man es vorher bei a mit der Feile, bricht die Spitze ab und wirft auch diese auf das Kupferoxyd.

Nachdem so die Kohlenstoffverbindung in die Verbrennungsröhre gebracht worden ist,[1]) füllt man diese mit Kupferoxyd, verschließt sie rasch wieder mit dem geraden Chlorcalcium(trocken)rohr, mischt (bei festen Substanzen) durch vorsichtiges Schütteln bezw. Aufstoßen der horizontal gehaltenen Röhre die Substanz mit dem Kupferoxyd und legt dann die Röhre in den Verbrennungsofen. Nun wird das Trockenrohr entfernt, zuerst das gewogene Chlorcalciumrohr mittelst eines luftdicht schließenden Stopfens (Kautschuk, am besten aber weicher Kork) angesetzt, hieran durch guten Kautschukschlauch der Kaliapparat mit Kaliröhrchen befestigt.

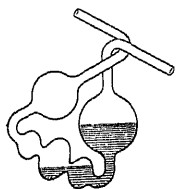



Fig. 57.

Bei Benützung von Liebigs Kaliapparat kann man sich leicht vom luftdichten Verschlusse der Verbindungsstellen überzeugen: Man fügt ihn so an, daß die Lauge die in Fig. 57 angedeutete Stellung einnimmt; das Niveau der Lauge darf sich dann nicht ändern.

Hierauf beginnt man die Verbrennung, indem man zunächst von a nach rückwärts und von b nach vorwärts wenige Gasflammen anzündet und dann allmählich von a nach rückwärts vorschreitend das Kupferoxyd zum Glühen bringt. Sobald eine hinreichend lange Schicht glühend geworden ist, nähert man sich mit der Flamme der Substanz und bewirkt durch vorsichtiges Erhitzen die Zersetzung derselben,

---

1) Sehr schwer verbrennliche Substanzen verreibt man mit ausgeglühtem, pulverförmigem Kupferoxyd; man bringt dann diese Mischung in die nach obigen Angaben vorbereitete Röhre und spült die an der Reibschale noch haftenden Teilchen mit einer weiteren Quantität pulverförmigen Kupferoxyds nach. Hiebei zieht das Kupferoxyd natürlich Wasser an, weshalb in einem solchen Falle der Wasserstoff durch eine zweite Analyse (ohne Verreiben) ermittelt werden muß. Die Bedingungen, unter welchen der Kohlenstoff vollständig verbrennt, sind häufig andere als jene, deren der Wasserstoff zum gleichen Zwecke bedarf.

wobei dafür zu sorgen ist, daß die Gasentwicklung keine zu rasche wird. Während der ganzen Verbrennung muß man darauf achten, daß weder bei a noch bei b eine Verdichtung von Wasser eintritt. Ist das Verbrennungsrohr in seiner ganzen Länge schwach rotglühend geworden und der Eintritt von Gasblasen in den Kaliapparat nicht mehr zu beobachten, so löscht man die Gasflammen unter der Spitze b und in deren Nähe aus. Infolge dessen steigt die Kalilauge meistens rasch in der Richtung gegen die Verbrennungsröhre zurück. Ist dies geschehen, so bricht man die Spitze bei b ab, schiebt über das Röhrenende rasch einen mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung stehenden Kautschukschlauch und leitet nun unter fortwährendem Erhitzen einen langsamen wasser- und kohlensäurefreien Sauerstoffstrom[1]) durch den Apparat, bis aus der Mündung des Kaliröhrchens reines Sauerstoffgas austritt; dann nimmt man die Absorptionsapparate weg und versieht sie mit dem Kautschukverschlusse. Nach völligem Erkalten verbindet man dieselben wieder miteinander in derselben Reihenfolge, welche sie bei der Verbrennung eingenommen haben, saugt einige Zeit trockene und kohlensäurefreie Luft hindurch, um den in ihnen enthaltenen Sauerstoff durch Luft zu verdrängen, und wägt sie schließlich zurück. Betr. Berechnung s. S. 553.

Verschließt man die Verbrennungsröhre nach Wegnahme der Absorptionsapparate bei a sofort durch ein Chlorcalciumrohr und schmilzt die Spitze b zu, so kann man das Kupferoxyd direkt zu einer zweiten Analyse benützen, ohne daß ein neues Ausglühen nötig wäre, falls die zweite Analyse innerhalb 12 Stunden zur Ausführung kommt.

---

1) Der Sauerstoff soll die im Rohre noch vorhandene Kohlensäure und den Wasserdampf nach den Absorptionsapparaten hinübertreiben; gleichzeitig wird er die Verbrennung etwa noch vorhandenen Kohlenstoffs begünstigen und endlich das reduzierte Kupfer wieder in Kupferoxyd überführen.

Bei der Verbrennung von Substanzen, welche gleichzeitig S t i c k s t o f f oder H a l o g e n e enthalten, muß man vor dem Kupferoxyd (bei a) noch eine Lage von metallischem Kupfer[1]) einschalten, welches im glühenden Zustande die bei der Zersetzung der Substanz entstandenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs reduziert oder mit den freigewordenen Halogenen sich vereinigt zu feuerbeständigen Kupferhalogenüren, so daß weder Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, noch Halogene in die Absorptionsapparate gelangen können. Das metallische Kupfer muß während der eigentlichen Verbrennung immer in schwacher Rotglut erhalten werden, beim Durchleiten des Sauerstoffs am Ende der Verbrennung dagegen erkaltet sein.

Bajonettröhren sollen jeweils nur zu e i n e r Verbrennung benützt werden, sind aber dann noch gut brauchbar zum Ausglühen des Kupferoxyds (S. 554).

b) *Verbrennung im offenen Rohre (im Sauerstoffstrome).*

Die unter a) beschriebene Methode wird (falls stickstoff- oder halogenfreie Substanz vorliegt, und folglich ein „Kupferstopfen“ entbehrlich ist) in vielen Fällen zweckmäßig zu einer „Verbrennung im offenen Rohre“ einfach dadurch umgestaltet, daß man sofort nach Prüfung des ganzen Apparates auf luftdichten Verschluß (S. 558) die Spitze b abbricht, hier die Ver-

1) Hiezu verwendet man [illegible] aus spiralförmig aufgerolltem Kupferdrahtnetz. [illegible] zunächst mit der Zange in die Flamme eines Gebläses gehalten, bis sicher alle etwa anhaftende organische Substanz verbrannt und das Kupfer (durch den Sauerstoff der Luft) völlig oxydiert ist. Dann läßt man sie noch glühend in ein Proberöhrchen gleiten, dessen Boden mit Methylalkohol bedeckt ist, wodurch das Kupferoxyd momentan zu Metall reduziert wird. Der Stopfen kommt dann sofort in ein zweites, völlig reines und trockenes Röhrchen und wird in diesem bis zu seiner Verwendung im Luftbade auf ca. 120° erhitzt.

Kraut, Z. **2.** 242, und Stein, Z. **8.** 83, haben zu dem gleichen Zwecke Silberspiralen empfohlen.

bindung mit dem Sauerstoffgasometer herstellt und die Verbrennung unter fortwährendem Durchleiten von Sauerstoff in der oben beschriebenen Weise durchführt. Die Wahrscheinlichkeit völliger Oxydation von schwer verbrennlichem Kohlenstoff ist hier eine größere als bei a), während gegenüber dem gleich zu beschreibenden Verfahren b) nur e i n Verschlußstopfen nötig, also die Bedingung absolut dichten Abschlusses leichter zu erfüllen ist.

Will man dagegen mehrere Analysen im gleichen Rohre (namentlich rasch nacheinander) ausführen, oder will man gleichzeitig den Aschengehalt einer Substanz ermitteln, so wird letztere in einem Porzellan- oder Platinschiffchen in die rückwärts offene Verbrennungsröhre eingeführt und im Sauerstoffstrome verbrannt.

Das A u s g l ü h e n d e s K u p f e r o x y d s wird hier in derselben Röhre vorgenommen, die nachher zur Verbrennung benützt wird. Man schiebt in die Röhre [1])

Fig. 58.

(Fig. 58) von a aus ein Stückchen Kupferdrahtnetz, so daß es ungefähr bei g eingeklemmt wird, füllt dann den Raum zwischen g und f mit gekörntem Kupferoxyd, legt die Röhre in den Verbrennungsofen, schiebt rückwärts in dieselbe einen Kupferstopfen (b c), verschließt sie bei f durch einen Stopfen mit einfachem Glasröhrchen, während bei a ein Röhrchen mit luftdicht verschließbarem Glashahne angebracht wird, und glüht und oxydiert nun den Kupferstopfen und das Kupferoxyd (wie S. 555) im Luft- und Sauerstoffstrome. Schließlich ersetzt man den Kork bei f durch einen mit Chlorcalciumröhre versehenen Stopfen, schließt den Hahn a_1 und löscht die Gasflammen zwischen a

1) Die Länge derselben muß so gewählt werden, daß sie auf beiden Seiten ein wenig aus dem Verbrennungsofen herausragt. — Anwendung eines Kupferrohres: Swarts, Ztg. 22. 471.

und g sowie noch eine kleine Strecke weiter aus; den Rest des Kupferoxyds erhält man im Glühen.

Die Substanz wird nun in einem Porzellan- oder Platinschiffchen, welches in ein Wägeröhrchen (s. Fig. 10 S. 18) eingeschlossen ist, abgewogen. Bezüglich der Absorptionsapparate gilt das S. 552 Gesagte.

Sobald der hintere Teil der Verbrennungsröhre soweit erkaltet ist, daß man denselben mit dem Finger berühren kann, entfernt man den Stopfen bei a, zieht mittelst eines blanken Metalldrahtes den Kupferstopfen heraus in ein trockenes und verschließbares Proberöhrchen, schiebt das Schiffchen in die Röhre bis d, darauf den Kupferstopfen bis b c, fügt bei a wieder den Stopfen mit geschlossenem Hahn, bei f die Absorptionsapparate an und beobachtet, wenn ein Liebigscher Kaliapparat benützt wird, an dem Niveau der Kalilauge, ob der ganze Apparat schließt. Ist dies der Fall, so öffnet man den Hahn a_1, leitet einen langsamen Sauerstoffstrom durch den Apparat und bringt zunächst den Kupferoxydstopfen (b c) zum Glühen. Dann schreitet man mit dem Erhitzen von c nach d vorwärts und verfährt im übrigen wie S. 558.

Hinterläßt die Kohlenstoffverbindung beim Verbrennen einen feuerbeständigen Rückstand von konstanter Zusammensetzung, so kann bei dieser Methode die Metallbestimmung zugleich mit der Elementaranalyse ausgeführt werden, indem man den im Schiffchen verbliebenen Rückstand wägt. Ist die zurückbleibende Metallverbindung ein kohlensaures Salz (kohlensaures Kalium oder Natrium), so muß man natürlich das in demselben gebundene Kohlendioxyd zur Hauptmenge des letzteren addieren.

Sobald die Absorptionsapparate zurückgewogen sind und der rückwärtige Röhrenteil a g (unter Anbringung einer Chlorcalciumrohres bei f) genügend erkaltet ist, kann eine zweite Analyse begonnen werden.

2) Verbrennung mit chromsaurem Blei.

Chromsaures Blei verwendet man an Stelle des Kupferoxyds bei der Analyse von sehr schwer verbrennlichen Substanzen. Außerdem ist seine Anwendung geboten bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Substanzen und solchen Verbindungen, welche Alkalimetalle oder alkalische Erden enthalten, in letzterem Falle dann, wenn man genügend Substanz besitzt, um Metallbestimmung und Elementaranalyse getrennt auszuführen. Verbrennt man nämlich schwefelhaltige Stoffe mit Kupferoxyd, so entsteht Schwefeldioxyd, welches von der Kalilauge gleichzeitig mit der Kohlensäure absorbiert wird, so daß man den Kohlenstoffgehalt zu hoch finden würde.[1]) Verbindungen, welche Alkalien oder alkalische Erden enthalten, ergeben dagegen bei der Verbrennung mit Kupferoxyd einen zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff, da ein Teil des letzteren in Form von kohlensaurem Salz in der Verbrennungsröhre zurückbleibt. (Vgl. übrigens S. 562.) Beide Fehlerquellen sind ausgeschlossen bei der Anwendung von chromsaurem Blei; durch dieses wird einerseits sämtlicher Schwefel in Form von schwefelsaurem Blei in der Verbrennungsröhre zurückgehalten und andererseits sämtliches Kohlendioxyd aus den Carbonaten der Alkalien und alkalischen Erden ausgetrieben (namentlich dann, wenn man gleichzeitig Kaliumbichromat als Oxydationsmittel hinzufügt.)

Das zur Verbrennung nötige chromsaure Blei (geschmolzenes Material) gelangt teils im gekörnten teils im pulverförmigen Zustande zur Anwendung. Beide Formen des Oxydationsmittels werden (jede für sich getrennt) in eisernen Tiegeln unter öfterem Umrühren geglüht und im bedeckten Tiegel nur soweit erkalten

1) S. auch Carius, Ann. **116.** 28. — S. andererseits Taverne, Rec. **25.** 71.

gelassen,[1]) daß man sie, ohne eine sofortige Zersetzung der organischen Substanz befürchten zu müssen, mit dieser vermischen kann. Man benützt zur Verbrennung eine Bajonett-Röhre (s. Fig. 53), füllt in diese zunächst eine Schicht körnigen, dann eine kleine Schicht pulverförmigen chromsauren Blei's, fügt zu diesem nach S. 556 die abgewogene Substanz (und bei sehr schwer verbrennlichen Körpern etwas Kaliumbichromat, welches frisch geschmolzen und im Exsiccator erkaltet ist), gibt dann noch gepulvertes Bleichromat hinzu, mischt durch vorsichtiges Umschütteln die Substanz innig mit dem Oxydationsmittel und füllt schließlich die Röhre mit gekörntem chromsaurem Blei voll. Die Verbrennung wird nach Anfügung der Absorptionsapparate anfangs genau ebenso durchgeführt, wie dies S. 558 beschrieben wurde, wobei darauf zu achten ist, daß das chromsaure Blei nicht schmilzt. Erst wenn in den Kaliapparat keine Glasblasen mehr eintreten, steigert man an der Stelle, an welcher sich die Substanz befindet, die Hitze so weit, daß der Röhreninhalt flüssig wird, und beendigt schließlich die Verbrennung wie S. 559.[2])

Etwa vorhandene anorganische Bestandteile (Metalle) müssen in einer gesonderten Portion bestimmt werden.

Stickstoff-Bestimmung.

Den Stickstoff organischer Substanzen verwandelt man entweder in Ammoniak und bestimmt dieses durch Gewichts- oder Maßanalyse, oder man scheidet denselben im elementaren Zustande ab und mißt das Volumen desselben.[3])

---

1) Pulverförmiges Bleichromat ist sehr hygroskopisch.

2) S. auch Ritthausen, J. pr. (2) **25.** 141.

3) In der Regel wird der Stickstoff in einer gesonderten Portion bestimmt. — Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Kohlenstoff bezw. Wasserstoff s. besonders Mitscherlich, Z. **15.** 371. — Frerichs, B. **10.** 26. — Hempel, Z. **17.** 409. — Pflüger, Arch. f. Physiol. **18.** 117. — Jannasch u. V. Meyer, Ann. **233.** 375. — Klingemann, Ann. **275.** 92. — Mörner, Z. **37.** 1.

Überführung des Stickstoffs in Ammoniak und Bestimmung des letzteren.

Methode von Varrentrapp und Will.

Beim Glühen vieler stickstoffhaltiger organischer Substanzen (vergl. S. 548) mit Natronkalk wird der Stickstoff in Ammoniak verwandelt, während der Kohlenstoff teils zu Kohlensäure oxydiert, teils in leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe übergeführt wird. Die Menge des entstandenen Ammoniaks kann man leicht dadurch ermitteln, daß man dasselbe in Salzsäure auffängt und den gebildeten Salmiak mittelst Platinchlorids bestimmt oder auch dadurch, daß man zur Absorption des Ammoniaks ein abgemessenes Volumen von $\frac{1}{5}$-n-Schwefelsäure benützt und schließlich den Überschuß der Säure durch $\frac{1}{5}$-n-Lauge zurücktitriert.

Den zur Bestimmung nötigen Natronkalk, welcher stickstoffrei sein muß, d. h. bei starkem Erhitzen im Proberöhrchen kein Ammoniak entwickeln darf, glüht man in einem Porzellantiegel aus und füllt mit demselben die auf der einen Seite geschlossene Verbrennungs-

Fig. 59.

röhre A (s. Fig. 59) etwa bis b an. Hierauf fügt man (ebenso wie S. 556) die abgewogene Substanz hinzu,[1]) mischt dieselbe innig mit dem Natronkalk, füllt die Röhre mit letzterem voll, legt bei a einen Pfropfen von frisch ausgeglühtem Asbest vor, stellt durch vorsichtiges Aufklopfen der Röhre einen Kanal her und verbindet dann dieselbe für gewichtsanalytische Bestimmung mit einem verdünnte Salzsäure enthaltenden Absorptionsapparate von der Form B (Fig. 59) oder

1) Bei wasserstoffarmen Körpern mischt man der Substanz etwas reinen Zucker bei, um die Bildung von Ammoniak zu erleichtern.

C[1]) (Fig. 60). Hat man sich von dem luftdichten Verschlusse des Apparates überzeugt, so beginnt man die Verbrennung und schreitet mit dem Erhitzen langsam von a nach b vor. Dabei darf man den Natronkalk im vorderen Teile der Röhre nicht zu stark glühen, da sonst eine Dissoziation des zuerst entstandenen Ammoniaks eintreten könnte.[2]) Sobald bei vollständig glühender Röhre die Salzsäure (welche sich in der Regel gelb färbt) in die birnförmige Erweiterung d zurücksteigt, verbindet man e mit einem Aspirator, bricht die Spitze c ab und saugt unter fortwährendem Erhitzen kurze Zeit Luft durch den Apparat. Hierauf nimmt man die Vorlage ab, entleert dieselbe durch e und spült sie zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol aus. Die Flüssigkeit dampft man in einer Schale auf dem Wasserbade ein, den Rückstand versetzt man mit wenig Wasser, filtriert die Lösung von den ungelöst bleibenden, überdestillierten Kohlenstoffverbindungen ab und verdampft wieder unter Zusatz von reinem (namentlich salpetersäurefreiem) Platinchlorid. Im übrigen verfährt man nach S. 61.

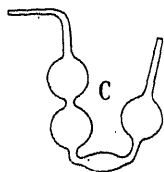



Fig. 60.

Sehr häufig geht ein Teil des Stickstoffs in Form von organischen Basen in die Vorlage über; diese oder ihre salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid ähnliche Verbindungen wie das Ammoniak z. B. $(C_2 H_5 NH_2 \cdot H)_2 Pt Cl_6$. Würde man in solchen Fällen den Stickstoff aus der Menge des erhaltenen Platin s a l m i a k s berechnen, so würde man ein zu hohes Resultat erhalten. Dagegen bekommt man auch in diesem Falle richtige Zahlen, wenn man den Platinsalmiak glüht und den Stickstoff aus dem erhaltenen P l a t i n berechnet, da

---

1) Die (von Arendt und Knop empfohlene) Form C besitzt vor B den Vorzug, daß ein Zurücksteigen der Salzsäure in die Verbrennungsröhre weniger leicht eintreten kann.

2) S. hierüber besonders Makris. Ann. **184**. 371.

auch die fraglichen Doppelsalze der organischen Basen auf je ein Atom Platin 2 Atome Stickstoff enthalten.[1])

Soll das gebildete Ammoniak maßanalytisch bestimmt werden, so benützt man besser als Vorlage eine Peligotsche Kugelröhre (vergl. Fig. 42 S. 388), welche mit einer abgemessenen Menge $\frac{1}{5}$-n-Schwefelsäure beschickt wird. Nach vollendeter Verbrennung spült man den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas und titriert den Überschuß der Säure durch $\frac{1}{5}$-n-Lauge mit Methylorange als Indikator.[2])

Methode von Kjeldahl.[3])

Die stickstoffhaltige Substanz, von welcher bei festen Stoffen 1—2g, bei Bier, Würzen, Harn usw. 10 ccm zu verwenden sind, wird mit 20 ccm stickstofffreier, konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von ca. 1g Quecksilber[4]) in einem Rundkolben bis zur Auflösung erhitzt, was in ungefähr 15 Minuten erreicht ist; darauf werden 15—18g stickstoffreien Kaliumsulfats zugegeben und die Mischung weiter gekocht,

---

1) Überhaupt empfiehlt es sich, in allen Fällen den gewogenen Platinsalmiak durch Glühen in metallisches Platin überzuführen und letzteres zur Kontrolle zu wägen.

2) Bezüglich der Brauchbarkeit und Anwendung der Varrentrapp-Willschen Methode zur Analyse der Eiweißkörper u. s. w. s. besonders: Makris, l. c. — Schulze, Z **6.** 385. — Märcker, C.-Bl. (3) **3.** 726. — Seegen u. Nowak, Arch. Physiol. **7.** 284. — Abesser u. Märcker, Arch. Physiol. **8.** 195. — Ritthausen, J. pr. (2) **8.** 10 u. Arch. Physiol. **16.** 293. — Prehn u Hornberger, Landw. **24.** 21. — Kreusler, Landw. **24.** 35. — Wagner, Ztg. **8.** 649. — Loges, Ztg. **8.** 1741.

3) Z. **22.** 366. — Modifiziert nach Gunning-Atterberg, Landw. **57.** 297. **58.** 141. Aus der sehr umfangreichen Litteratur über diese besonders für agrikulturchem u. physiolog. Analysen wichtige Methode sind hervorzuheben die Abhandlungen von Morgen, Ztg. **8.** 432. — Kreusler, Landw. **31.** 269. — Boßhard, Z. **24.** 199. — Dafert, Landw. **34.** 311. — Denigès, Ztg. **19.** R. 69. — Maquenne und Roux, Bull. (3) **21.** 312. — Jodlbauer, C.-Bl. (3) **17.** 433. — Salkowski, Z. physiol. **57.** 523.

4) In manchen Laboratorien wird nach folgender Vorschrift gearbeitet: 1 g Substanz bezw. 10 ccm Bier u. s. w. + 10 ccm eines Gemisches von 1 Vol. rauchender m. 2 Vol. konz. Schwefelsäure + ein Stückchen Kupfervitriol.

nach eingetretener Farblosigkeit wird das Erhitzen nach 15 Minuten fortgesetzt. Bei Substanzen, welche starkes Schäumen veranlassen könnten, empfiehlt es sich, ein Stückchen Paraffin (in der Größe eines Hanfsamenkornes) zuzusetzen; wenn erfahrungsgemäß ein Schäumen nicht zu erwarten ist, kann das Kaliumsulfat schon im Anfange zugegeben werden. Unter diesen Bedingungen wird zumeist sämtlicher Stickstoff in Ammonsulfat verwandelt. Nach vollendeter Aufschließung läßt man ca. 10 Minuten erkalten, verdünnt vorsichtig mit Wasser, fügt 100 ccm einer Natronlauge vom spez. Gew. 1,33 hinzu,[1]) welche man zur Bindung des Quecksilbers mit 2,5 Proz. Schwefelkalium vermischt hat, ferner ein Stückchen granuliertes Zink, um das Stoßen zu verhindern und destilliert dann. Das Ammoniak wird in einem genau abgemessenen Volumen (30 ccm) $\frac{1}{5}$-n-Schwefelsäure aufgefangen (s. Fig. 36 S. 331) und schließlich der Überschuß der Säure durch $\frac{1}{5}$-n-Baritwasser (mit Lackmus als Indikator) zurücktitriert.

Gasometrische Bestimmung des Stickstoffs.

Bei dieser (im Prinzip von Dumas[2]) angegebenen Methode verbrennt man die Substanz mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohre in einer Kohlensäure-Atmosphäre, läßt die Verbrennungsprodukte über glühendes metallisches Kupfer streichen, um die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs völlig zu reduzieren, und fängt dann das gebildete Stickstoffgas in einer graduierten Röhre auf, welche behufs Befreiung des Stickstoffs von mitgeführter Kohlensäure mit Alkalilauge (1 : 2) gefüllt ist. Nachdem der letzte Rest des Stickstoffs durch einen Kohlensäurestrom in die Meßröhre übergeführt ist, liest man unter Beobachtung von Temperatur und Druck das Volumen des erhaltenen Stick-

---

1) Unterschichten der Lauge!
2) Ann. ch. (2) **53.** 171.

stoffs ab und berechnet hieraus die Gewichtsmenge desselben.

Dumas benützte als Sperrflüssigkeit für die mit Kalilauge beschickte Eudiometerröhre Quecksilber; Zulkowsky[1]) hat dann das Verfahren so abgeändert, daß die Anwendung von Quecksilber ganz vermieden wurde. Die im folgenden beschriebene Art der Ausführung, welche von Schwarz[2]) angegeben wurde, erscheint als eine weitere, höchst empfehlenswerte Modifikation des Verfahrens von Zulkowsky.

Die Verbrennung wird in einer Bajonettröhre (siehe Fig. 53) vorgenommen, welche man unter Vorlage von Kupferstopfen ebenso beschickt, wie dies für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen Substanzen beschrieben wurde (siehe S. 560). Das hintere Ende der Verbrennungsröhre setzt man mit einem Kohlensäure-Entwicklungs - Apparate in Verbindung;[3]) das vordere Ende der Röhre verschließt man mit einem durchbohrten Kork, der ein V-förmiges Rohr (Fig. 61) mit angefügtem langem Kautschukschlauche trägt.

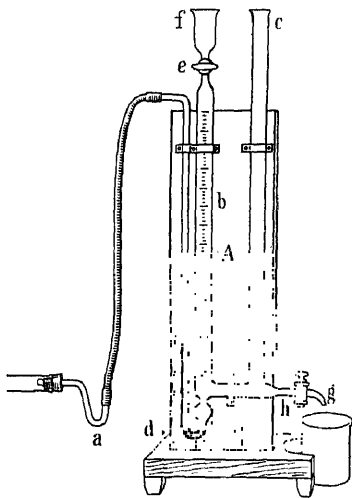



Fig. 61.

1) Ann. **182.** 296. — S. auch **B. 13.** 1096.

2) B. **13.** 771. — Anwendung von Kupferoxydasbest zur Verbrennung: Bader u. Stohmann, Ztg. **27.** 663.

3) Vortrefflich eignet sich hiezu der Entwicklungsapparat von J. Thiele (Ann. **253.** 242). Man bringt in die Woulfsche Flasche Schwefelsäure (1 : 1), in das Trichterrohr (Fig 3) der Abhandlung von Thiele)

Nun leitet man durch die Röhre einige Zeit Kohlensäure, befördert dann die Austreibung der Luft durch Erhitzen derjenigen Röhrenteile, welche sicher nichts von der organischen Substanz enthalten, und verbindet endlich a mit dem zur Aufsammlung des Stickstoffs bestimmten Apparate A. Dieser wird vor Beginn der Analyse in seinem untersten Teile d mit w e n i g Quecksilber beschickt; dann öffnet man den Hahn e, gießt durch c die Alkalilauge ein, bis etwas davon in den Trichter f eingetreten ist, schließt e und läßt den größten Teil der Lauge aus c durch g ablaufen, worauf die Verbindung mit a hergestellt wird. Im Anfange werden sich noch einige Luftblasen unter dem Hahne e ansammeln; sobald keine Vermehrung dieses Luftvolumens mehr stattfindet, füllt man c wieder voll, öffnet e und läßt so die Luft durch e und f entweichen. Dann entleert man c abermals, verschließt den Schlauch, welcher die Kohlensäure zuführte, durch einen Schraubenquetschhahn und führt die Verbrennung in gewöhnlicher Weise durch, wobei man von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Hahnes g so viel Lauge ausfließen läßt, daß dieselbe in c nur wenig über die Röhre h g emporragt. Sobald das Gasvolumen in A nicht mehr zunimmt, leitet man noch einige Zeit Kohlensäure durch die Verbrennungsröhre, um den Rest des Stickstoffs nach A überzutreiben, unterbricht dann die Verbindung zwischen A und a, läßt A einige Zeit ruhig stehen, füllt die Röhre c mit Lauge soweit an, daß diese in b und c gleich hoch steht, beobachtet Temperatur (t) und Barometerstand (h) und liest das Volumen (v_t) des

---

eine konz. Lösung von Kaliumcarbonat (1 : 1) und trocknet die entwickelte Kohlensäure durch eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Vorlage. Siehe auch Blau, M. f. Ch. **13.** 277. — Bei Verwendung eines Kippschen Apparates ist auf diesen ein langes [illegible] zusetzen. — Manche ziehen es vor, das erforderliche Kohlendioxyd in der (rückwärts geschlossenen) Verbrennungsröhre selbst zu entwickeln, indem der hinterste Teil derselben mit Magnesitstücken beschickt wird, welche beim Glühen Kohlendioxyd liefern.

in b eingeschlossenen Stickstoffs ab. Das Gewicht (G) desselben beträgt dann

$$G = \frac{v_t \cdot (h - f)}{(1 + 0{,}003665\,t) \cdot 760} \cdot 0{,}0012505^g,$$

wobei f die (Wasserdampf-)Tension der verwendeten Lauge[1]) für die Temperatur t bezeichnet.[2])

Schwefel-Bestimmung.

Der Schwefel wird in den organischen Substanzen dadurch bestimmt, daß man denselben zu SO_4 oxydiert und dieses durch Chlorbarium fällt.

Diese Oxydation kann vorgenommen werden

a) auf trockenem Wege,

b) auf nassem Wege.

ad a) Oxydation durch ein Gemenge von chlorsaurem Kalium und kohlensaurem Natrium.

Man bereitet sich eine Mischung von 10 g reinem wasserfreiem kohlensaurem Natrium und 2 g chlorsaurem Kalium, wägt ca. 0,2 g der schwefelhaltigen Substanz in einem kleinen Platintiegel genau ab, vermengt dieselbe mittelst eines Platindrahtes innig mit einem Teil der Oxydationsmischung und füllt dann mit letzterer den Tiegel ganz an. Hierauf bedeckt man ihn mit einem zweiten größeren Tiegel und dreht nun beide Tiegel derart um, daß der kleine Tiegel nebst Inhalt, mit der Öffnung nach unten, auf den Boden des nunmehr aufrecht stehenden größeren Tiegels zu stehen kommt. (S. Fig. 62.) Dann füllt man den ringförmigen Raum zwischen den beiden Tiegeln und weiterhin den größeren Tiegel bis über $^2/_3$ seiner Höhe mit der Oxy-

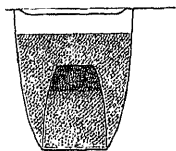



Fig. 62.

1) Angegeben in Küsters logarithm. Rechentafeln. — Spezialtabellen zur Stickstoffbestimmung: Gattermann. Leipzig 1906.

2) Betreffs der Bestimmung des in „Ammoniakform" (als Harnstoff etc.) vorhandenen Stickstoffs mittelst des Azotometers s. d. Literaturangaben S. 61.

dationsmischung an, legt den Deckel auf und erhitzt anfangs schwach (sehr vorsichtig wegen Explosionsgefahr), später stärker.[1]) Nach dem Erkalten wird der Inhalt beider Tiegel in Wasser gelöst, die Lösung vorsichtig mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und dann nach S. 354 das SO_4 mit Chlorbarium ausgefällt.

Oxydation durch ein Gemenge von Salpeter und Kalihydrat:

Man schmilzt in einem geräumigen Silbertiegel 8 T. sulfatfreies Ätzkali mit 1 T. salpetersaurem Kali unter Zusatz von wenig Wasser zusammen. Zu der erkalteten Schmelze fügt man die abgewogene Substanz, erhitzt wieder und erhält dann die Masse (unter Umrühren mit einem Silberspatel) im Schmelzen, bis alle organische Substanz völlig verbrannt ist. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, spült die Lösung aus dem Silbertiegel in ein Becherglas, setzt Salzsäure in geringem Überschusse zu, dampft ein (vergl. S. 354) und fällt mit Chlorbarium.

Diese von Liebig angegebene Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in Eiweißstoffen.

ad b) Oxydation durch konzentrierte Salpetersäure:[2])

In eine unten zugeschmolzene Röhre (Fig. 63a) von schwer schmelzbarem Glase bringt man zunächst die abgewogene Substanz und zwar feste Stoffe, welche von starker Salpetersäure nicht sofort in der Kälte angegriffen werden, im offenen Wägeröhrchen, leicht zersetzbare Körper dagegen in einem Röhrchen mit eingeschliffenem Glasstöpsel (Fig. 64), und endlich flüssige Substanzen in einem ebensolchen Röhrchen oder in dünnwandigen Glaskugeln (Fig. 65), welche nach S. 557 mit der Flüssigkeit gefüllt werden. Hierauf verengert

---

1) Ausführung nach Piria (Schiff, Ann. **195.** 293).
2) Carius, Ann. **116.** 11. **136.** 129. B. **3.** 697.

man die Röhre bei b durch Erhitzen über dem Gebläse in der durch Fig. 63 angedeuteten Weise.[1]) Nach völligem Erkalten steckt man in dieselbe einen feinen Trichter (Fig. 63 d), welchen man sich durch Ausziehen eines Proberöhrchens hergestellt hat, läßt durch diesen eine zur völligen Oxydation mehr als hinreichende aber nicht zu große Menge[2]) von konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) einfließen, entfernt den Trichter wieder und schmilzt die Röhre bei b_1 zu, aber so, daß dieselbe in eine kapillare, aber noch dickwandige Spitze ausläuft (s. Fig. 63). Nun vermischt man durch vorsichtiges Umschwenken (bezw. durch Zertrümmern der dünnwandigen Gaskugel) die Substanz mit der Salpetersäure und erhitzt die Röhre in etwas geneigter Lage in einem eisernen Luftbade (siehe Fig. 66)[3]) $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf 150° bis 200°.

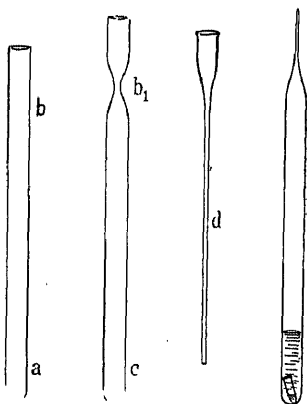



Fig. 63.

Manche Substanzen erfordern zu ihrer Oxydation die Anwendung einer noch höheren Temperatur. Nach völligem Erkalten umwickelt man die Röhre mit einem Tuche und hält die Spitze der Kapillare in eine Gas-

Fig. 64. Fig. 65.

1) Beim Ausziehen der Röhre ist darauf zu achten, daß die Glaswandung trotz des Ausziehens überall genügende Dicke behält.

2) Auf je 50 ccm Raum in der geschlossenen Röhre dürfen höchstens 4 g NO_3H treffen.

3) S. auch Volhard, Ann. **284.** 235. J. Thiele, B. **28.** 2601. — Gattermann, Praxis des organ. Chemikers. 9. Aufl. Leipzig 1909. — Schüttel-Schiessofen: Thoms, B. **36.** 3957.

flamme. Durch den Druck der eingeschlossenen Gase wird dann die erweichte Spitze sofort aufgeblasen, und die Gase können entweichen. Hierauf schmilzt man die Kapillare wieder zu und wiederholt das Erhitzen und darauffolgende Öffnen der Röhre, bis sich im Innern der Röhre kein Druck mehr bemerkbar macht. Die organische Substanz ist dann völlig oxydiert und sämtlicher Schwefel in Schwefelsäure

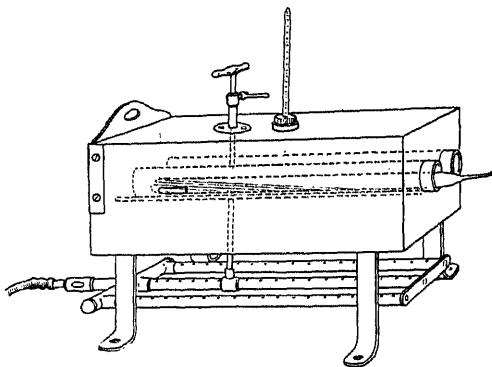



Fig. 66.

verwandelt; nun schneidet man den oberen Teil der Röhre ab und bringt in dieselbe allmählich kaltes Wasser, bis zum Aufhören der Stickoxydentwicklung (Zersetzung der salpetrigen Säure s. S. 340), spült die Flüssigkeit in eine Porzellanschale, setzt Salzsäure hinzu, dampft ein und bestimmt die Schwefelsäure nach S. 354.[1])

Phosphor-Bestimmung.

Den Phosphor in organischen Substanzen oxydiert man zu Phosphorsäure und bestimmt diese in bekannter Weise durch Magnesiamischung.

---

1) Außer den hier angeführten Methoden s. noch Kolbe, Hdwb. d. Chemie. 1. Aufl. Suppl. S. 205. — Debus, Ann. **76.** 90. — Warren, Z. **5.** 169. — Sauer, Z. **12.** 32 und 178. — Mixter, Z. **12.** 212. — Brügelmann, Z. **15.** 1. und **16.** 1. — Claësson, B. **20.** 3065. — Zulkowsky u. Lepéz, M. f. Ch. **5.** 537. **7.** 447. — Anwendung von Natriumsuperoxyd: Edinger, Z. **34.** 362. — v. Asbóth, Ztg. **19.** 2040. — Pringsheim u. Gibson, B. **38.** 2459. — Neumann u. Meinertz, Z. physiol. **43.** 47. — Vaubel u. Scheuer, Ztg. **30.** 167.

Zur Oxydation der organischen Substanz können sämtliche Methoden benützt werden, die für die Oxydation des Schwefels angegeben wurden.

Bestimmung der Halogene.

Die Lösung der halogenwasserstoffsauren Salze organischer Basen fällt man direkt mit salpetersaurem Silber bei Gegenwart von Salpetersäure. Die übrigen halogenhaltigen Verbindungen müssen erst zerstört werden, ehe man das Halogen in Halogensilber überführen kann.

Die Zersetzung kann vorgenommen werden:

a) auf trockenem Wege

b) auf nassem Wege.

ad a) Zersetzung durch gebrannten Kalk:

Durch Glühen halogenhaltiger organischer Verbindungen mit gebranntem Kalk wird die organische Substanz zerstört, während gleichzeitig das Halogen an Calcium gebunden wird.

Man führt die Zersetzung in einer rückwärts zugeschmolzenen, ca. 40 cm langen Verbrennungsröhre aus, in welche man zunächst eine Schicht von frisch ausgeglühtem chlorfreiem Kalk,[1] dann nach S. 556 die Substanz und endlich wieder Kalk gebracht hat. Die so beschickte Röhre verschließt man lose durch einen Pfropfen von frisch ausgeglühtem Asbest und stellt durch vorsichtiges Aufklopfen der horizontal gehaltenen Röhre einen Kanal her. Die Verbrennung wird dann in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Sobald die Zersetzung vollendet ist, verschließt man die noch heiße Röhre lose durch einen Kork und taucht sie in ein geräumiges mit kaltem Wasser teilweise gefülltes Becherglas. Die Röhre zerspringt in kleine Stückchen und ihr

[1]) Ist der verwendete Kalk nicht chlorfrei, so muß man den Chlorgehalt desselben bestimmen und in Rechnung bringen. — Mulder u. Hamburger (Rec. **1.** 156) empfehlen für diesen Zweck die Verwendung eines Kalkes, welcher durch Glühen von gefälltem kohlensaurem Kalk im Wasserstoffstrome hergestellt wurde.

Inhalt verteilt sich in dem Wasser. Durch Zusatz von Salpetersäure löst man nun sämtlichen Kalk auf, filtriert die Lösung von Kohle und Glassplittern ab und fällt das Halogen durch salpetersaures Silber.

Enthielt die organische Substanz Jod, so färbt sich die Flüssigkeit bei Zusatz der Salpetersäure in der Regel gelb (Freies Jod). Wenige Tropfen schwefliger Säure genügen jedoch, um das freigewordene Jod wieder in Jodwasserstoffsäure zu verwandeln, worauf man die Fällung durch salpetersaures Silber vornimmt.

Zersetzung durch kohlensaures Natrium.[1])

Man wägt (bis zu 0,2g) der Substanz in einem kleinen Platintiegel genau ab, vermischt sie mit wasserfreiem reinem Natriumcarbonat, füllt dann mit letzterem den Tiegel vollständig an, bringt ihn genau wie S. 571 in umgekehrter Stellung in einen größeren Platintiegel und beschickt auch diesen bis zu $^2/_3$ oder $^3/_4$ seiner Höhe mit Natriumcarbonat. Nun erhitzt man bei aufgelegtem Deckel mit ganz kleiner Flamme den unteren Teil des Carbonats bis zum schwachen Glühen, steigert allmählich (in 20—30 Minuten) die Hitze bis zum Sintern der ganzen Masse (nicht bis zum Schmelzen), läßt erkalten, bringt das Tiegelpaar in ein geräumiges Becherglas, fügt wenig Wasser hinzu und setzt auf das Becherglas eine flache Glasschale, deren Boden in der Mitte durchlöchert und hier zu einem kurzen Röhrchen ausgezogen ist, um durch letzteres die zum Ansäuern erforderliche Salpetersäure ohne Verlust durch Verspritzen zutropfen lassen zu können. In der angesäuerten Lösung kann das Halogen nach früheren Angaben gewichtsanalytisch oder einfacher maßanalytisch (Methode Volhard) bestimmt werden; bei Jodbestimmungen muß der Zusatz der Silberlösung vor dem Ansäuern erfolgen. Zur Handhabung der

---

1) Schiff, Z. **45.** 571. — S. auch Feez, Schraube u. Burkhardt, Ann. **190.** 40.

Tiegel im Becherglase dient ein hackenförmig gebogener Glasstab.

Diese sehr rasch und bequem ausführbare Methode eignet sich nicht zur Analyse von sehr flüchtigen oder schwer zersetzbaren Substanzen, sowie von solchen, welche bei ihrem Zerfall leicht flüchtige oder schwer zersetzbare Halogen-Zwischenprodukte liefern[1].)

ad b) Zersetzung durch konzentrierte Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber.[2])

Die halogenhaltige organische Substanz wird bei Gegenwart von salpetersaurem Silber mit konz. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, wodurch das Halogen direkt als unlösliches Halogensilber abgeschieden wird.

In die Röhre bringt man zunächst etwas festes salpetersaures Silber in möglichst geringem Überschusse, dann die Substanz und verfährt im übrigen genau nach S. 572. Nach vollendeter Zersetzung verdünnt man den Röhreninhalt sehr stark mit Wasser und filtriert ab.[3]) Das ungelöst bleibende Halogensilber behandelt man nach früheren Angaben.

Zersetzung durch Natriumamalgam:[4])

Wie schon S. 550 erwähnt wurde, kann man bei manchen halogenhaltigen Verbindungen (z. B. Halogensubstitutionsprodukten von Fettsäuren) einfach durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser bei ge-

1) S. auch Kopp, B. **8.** 769. — Klobukowski, B. **10.** 290. — Mitscherlich, Z. **15.** 371. — Brügelmann, Z. **16.** 1. — Schwarz, M. f. Ch. **3.** 739.

2) S. hierüber besonders: Küster, Ann. **285.** 340.

3) Bei Gegenwart von Jod muß man den Niederschlag vor dem Abfiltrieren einige Zeit mit der verdünnten Flüssigkeit erwärmen, um das von dem Jodsilber gebundene salpetersaure Silber in Lösung zu bringen

4) Kekulé, Ann. Suppl. **1.** 340. — Zersetzung mittelst Natriumalkoholat: Stepanow, B. **39.** 4056

wöhnlicher Temperatur die Gesamtmenge des Halogens an Natrium binden. In solchen Fällen versetzt man die Substanz mit Wasser und Natriumamalgam, läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen, gießt dann die wäßrige Lösung vom Quecksilber ab, wäscht dieses mit Wasser aus, säuert Filtrat und Waschwasser mit Salpetersäure an und fällt mit salpetersaurem Silber.[1])

Bestimmung von Metallen.

Die Bestimmung der Metalle in organischen Verbindungen kann in manchen Fällen (s. S. 561) direkt mit der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung verbunden werden, wenn man die Substanz im Schiffchen und im Sauerstoffstrome verbrennt.

In den meisten Fällen bestimmt man jedoch die Metalle in einer gesonderten Portion nach den im I. Teile dieses Werkes beschriebenen Methoden, nachdem man die organische Substanz je nach der Natur des betreffenden Metalls durch einfaches Glühen oder durch Oxydation (auf trockenem oder nassem Wege) zerstört hat.

Bestimmung des Sauerstoffs.

Der Sauerstoff wird in der Regel einfach aus dem Verluste bestimmt, d. h. man bestimmt alle übrigen, durch die qualitative Analyse nachgewiesenen Bestandteile der Substanz, berechnet die erhaltenen Zahlen auf Prozente und subtrahiert die Summe der Prozentzahlen von 100. Der Rest ergibt die Menge des Sauerstoffs.[2])

---

1) Betreffs der Bestimmung von Brom und Jod s. auch Kraut, Z. **4.** 167 und Maly, Z. **5.** 68.

2) Methoden zur direkten Bestimmung des Sauerstoffs wurden angegeben von v. Baumhauer, Ann. **90.** 228. — Z. **5.** 141. — Strohmeyer, Ann. **117.** 247. Maumené, C. r. **55.** 432. — Ladenburg, Ann. **135.** 1. — Cretier, Z. **13.** 1. — Mitscherlich, Z. **15.** 371. — Frerichs, B. **10.** 26.

Berechnung der Formel einer organischen Verbindung aus den Resultaten der Analyse.

Auch bei organischen Substanzen werden die Resultate der Analyse in Prozente umgerechnet. Diese geben das gegenseitige Gewichts verhältnis der Elemente an, während die Formel das Atom verhältnis ausdrücken soll. Letzteres (d. i. die Formel) wird demnach berechnet, indem man die gefundenen Prozentzahlen durch die Atomgewichte der betr. Elemente dividiert.

Wurden z. B. bei der Analyse einer Substanz, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestand,

	54,38 %	C
und	9,20 %	H
folglich auch	36,42 %	O
	100,00	

gefunden, so ergeben die Quotienten

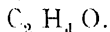
$$\frac{54,38}{12} = 4,53; \quad \frac{9,20}{1,008} = 9,12; \quad \frac{36,42}{16} = 2,27,$$

daß in der Substanz auf je 4,53 Atome Kohlenstoff je 9,12 At. Wasserstoff und je 2,27 At. Sauerstoff vorhanden sind. Da aber Bruchteile mit dem Begriff „Atom" nicht vereinbar sind, müssen obige Verhältniszahlen vor allem auf ganze Zahlen umgerechnet werden.

Sind gar keine weiteren Anhaltspunkte für die Größe des Moleküls der Verbindung gegeben, so setzt man die kleinste der gefundenen Atomzahlen = 1 und dividiert infolgedessen auch die übrigen Verhältniszahlen durch jene kleinste Atomzahl. In unserem Falle ergibt sich so:

$$\text{für C } \frac{4,53}{2,27} = 1,99, \text{ für H } \frac{9,10}{2,27} = 4,02$$

d. h. der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung der Substanz ist die Formel:

$$C_2\,H_4\,O.$$

Kürzer ist wieder die logarithm. Rechnung (vergl. S. 28 u. 554 Anm.):

	C	H	O
Gefd. %	54,38	9,2	36,42
log	73544	96379	56134
log (At.-G.)	07918	00346	20412
Diff.	65626	96033	35722
Diff. f. O	35722	35722	35722
log (At.-Zahl)	29904	60311	00000
At.-Zahl	1,99	4,01	1

Die wirkliche Molekularformel der Verbindung kann aber ebensogut ein Vielfaches jener einfachsten Formel sein, z. B. $C_4 H_8 O_2$ oder $C_6 H_{12} O_3$ usw.

Molekulargewichts-Bestimmung organischer Verbindungen.

Dieselbe sollte wo immer möglich auf chemischem Wege ausgeführt werden. In vielen Fällen gibt schon die Bildungsweise einer Verbindung bestimmte Anhaltspunkte; in anderen Fällen muß das Molekulargewicht durch Darstellung und Analyse von Salzen, Substitutionsprodukten usw., überhaupt durch eingehende chemische Untersuchung der Substanz gesucht werden. Neben diesen Methoden oder in Fällen, wo diese nicht zum Ziele führen, benützt man physikalische Methoden: Man bestimmt die Dampfdichte der Substanz, wenn letztere ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann, oder die Gefrierpunktserniedrigung, oder die Siedepunktserhöhung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösung der Substanz erleidet.[1]) Die Beziehungen zwischen diesen Größen und dem gesuchten Molekulargewichte ergeben sich aus folgendem:

1) Über die Beziehungen zwischen Molekulargewicht und osmotischem Druck s. van't Hoff, Z. phys. **1.** 481. — Bestimmung aus dem „Verdunstungsvermögen": Kronberg, M. f. Ch. **14.** 24. S. ferner Schall, J. pr. (2) **45.** 134. — **50.** 87.

Nach der Regel von Avogadro sind in glei[illegible] Volumen aller Gase und Dämpfe bei gleicher Temper[illegible] und gleichem Drucke gleich viel Moleküle entha[illegible]. Demnach sind die spez. Gewichte (die Gas- bezw. Dampfdichten) der gas- oder dampfförmigen Verbindungen direkt proportional ihren Molekulargewichten. Da nun die letzteren einem Molekül Wasserstoff (= 2,016) entsprechen, und da man die Dampfdichten auf Luft, welche 14,378 mal schwerer ist als Wasserstoff, zu beziehen pflegt, findet man das Molekulargewicht einer chemischen Verbindung, wenn man ihre Dampfdichte (bezogen auf Luft) mit 2,016 · 14,378 (= 28,965) multipliziert.[1])

Der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels erniedrigt sich, sobald in demselben ein anderer (flüssiger oder fester) Stoff aufgelöst wurde. Bezeichnet man mit E die Gefrierpunktserniedrigung, welche G ^{g} wasserfreie Substanz in 100 ^{g} Lösungsmittel verursachen, ferner mit M das Molekulargewicht der Substanz und mit K die Erniedrigung, welche M ^{g} in 100 ^{g} Lösungsmittel veranlassen würden, so gilt (auf Grund der angestellten Versuche) die Proportion:

$$G : E = M : K$$

$$\text{folglich ist } K = \frac{E}{G} \cdot M.$$

Die sog. „Molekulardepression" K erweist sich aber für gewisse Lösungsmittel als eine Konstante; folglich kann man irgend ein gesuchtes Molekulargewicht berechnen, wenn

1) Regnault (P. Ann. **74.** 202) hat schon empfohlen, für die Gasdichten den Sauerstoff als Einheit zu nehmen. Dieser bildet jetzt auch die Grundlage für die [illegible] Ostwald (Lehrb. 2. Aufl. I. 164) schlägt deshalb v[illegible] des Sauerstoffs = 32 (= O_2) zu setzen und hierauf die übrigen Gasdichten zu beziehen: Die Werte für Gasdichten und Molekulargewichte werden dann identisch.

die Molekulardepression des anzuwendenden Lösungsmittels bekannt ist und G sowie E bestimmt werden: $M = K \cdot \frac{G}{E}$, natürlich unter der Voraussetzung, daß bei der Auflösung keine chemische Veränderung eintritt.[1]) Werden zum Versuche nicht 100^g Lösungsmittel verwendet, sondern n^g, welche $G_1{}^g$ Substanz enthalten, und beobachtet man dann E_1, so wird $M = K \cdot \frac{100 \cdot G_1}{n \cdot E_1}$.

Der Siedepunkt eines Lösungsmittels wird durch Auflösung eines festen Körpers in demselben erhöht; auch hier ist die „molekulare Siedepunktserhöhung", bezogen auf 100^g Lösungsmittel, eine Konstante (K_1). Eine ähnliche Entwicklung wie beim „Gefrierpunkt" führt zur analogen Formel $M = K_1 \cdot \frac{100 \cdot G_1}{n \cdot E_2}$, in welcher E_2 die beobachtete Siedepunktserhöhung bedeutet.[2])

Ausführung der Dampfdichte-Bestimmung.

Um die Dichtigkeit D eines Dampfes zu finden, muß man sein Gewicht S und das Gewicht L der Luft, welche das gleiche Volumen V, gleichen Druck h und gleiche Temperatur t hat, kennen. Dann ist (unter Berücksichtigung der Formel S. 44)

$$D = \frac{S}{L} = \frac{S\,(1 + 0{,}003665\,t) \cdot 760}{0{,}0012928 \cdot V \cdot h}$$

da ein Kubikzentimeter Luft bei 0^0 und 760^{mm} $0{,}0012928^g$ wiegt.

Zur Ermittlung von S und V benützt man zwei Prinzipien:

---

1) Raoult, Ann. ch. (6) **8.** 317. — V. Meyer, B. **21.** 536. — Auwers ibid. 701. — Vergl. S. 6.

2) S. hiezu besonders: Beckmann, Z. phys. **4.** 532. — **6.** 437. — **15.** 656. — **18.** 473. — **21.** 245. — Sakurai, Ztg. **16.** R. 357. — Landsberger, B. **31.** 458.

1) Eine genau abgewogene Menge Substanz (= S) wird vollständig in Dampf verwandelt und dessen Volumen (= V) direkt oder indirekt gemessen. (Gay-Lussac, Ann. ch. (2) 2. 135.)

2) Ein Gefäß von bekanntem Rauminhalte (= V) wird mit dem Dampfe der Substanz gefüllt und hierauf das Gewicht des Dampfes (= S) bestimmt. (Dumas, Ann. ch. (2) **33.** 341.) [1])

ad 1) I. *Direkte Messung des Dampfvolumens.*

Methode von A. W. Hofmann. [2]) Die in einem kleinen Fläschchen abgewogene Substanz (= S) wird in eine mit Quecksilber gefüllte und in einer Quecksilberwanne A (Fig. 67) stehende Barometerröhre B gebracht. Letztere ist von einem Glasmantel C umgeben, durch welchen Dämpfe eines siedenden Stoffes (Wasser, Anilin usw.) geleitet werden. Hiebei verwandelt sich die Substanz in Dampf. Das Volumen desselben (= V) wird direkt abgelesen, seine Temperatur t ist gleich jener der Dämpfe im Mantelrohre und der Druck h wird gefunden, indem man von dem auf 0° reduzierten Barometerstande die ebenfalls reduzierte Höhe der Queck-

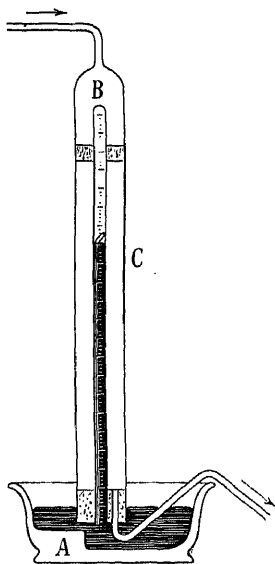



Fig. 67.

1) S. auch Winkler, Ztg. **23.** 627. — Benützung der „Druckveränderung“: Bleier und Kohn, M. f. Ch. **20.** 505. — Schall, J. pr. (2) **62.** 536.

2) B. **1.** 198. — **9.** 1304. — S. auch Grabowski, Ann. **138.** 174. — Landolt, B. **5.** 497. — Pfaundler, B. **5.** 575. — Blachmann, B. **41.** 768. 881. 1588. 2487.

silbersäule, welche sich schließlich noch im Barometerrohre befindet, sowie die Tension des Quecksilberdampfes für t⁰ subtrahiert.

II. *Indirekte Messung des Dampfvolumens.* *(Verdrängungsmethoden.)*

Man bestimmt in diesem Falle entweder das Volumen des flüssigen Metalls oder des Gases (Luft, Stickstoff usw.), welche von dem sich entwickelnden Dampfe verdrängt werden.

a) Methode von A. W. Hofmann.[1]) Man verdampft die abgewogene Substanz in dem oben geschlossenen Schenkel einer mit Quecksilber gefüllten U-Röhre, welche in einem mit erhitztem Paraffin gefüllten Kupferzylinder steht. Das Volumen des Dampfes wird aus dem Gewichte des Quecksilbers berechnet, welches aus dem offenen Schenkel ausgetrieben wird.

Die Bestimmung von t und h erfolgt nach denselben Prinzipien wie bei der vorhergehenden Methode.

Zur Ausführung der Methode haben Goldschmidt und Ciamician (B. **10.** 641) sowie V. Meyer (B. **10.** 2068) passende Apparate empfohlen.[2])

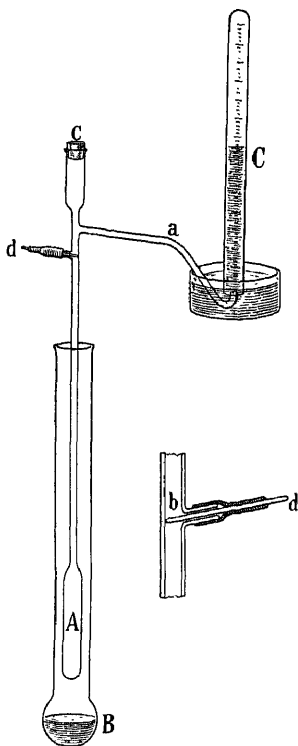
Nach dem gleichen Prinzip kann die Dampfdichte hochsiedender Stoffe bestimmt werden, wenn man an Stelle des Quecksilbers das Woodsche Metall (Schmp. etwas unter 70⁰; Zusammensetzung s. S. 224) verwendet und die Erhitzung im Schwefeldampfe (Siedepunkt 448⁰) vornimmt. (V. Meyer, B. **9.** 1216.)

b) Methode von V. Meyer.[3]) Eine mit Luft oder, falls diese schädlich wirken sollte, mit einem

1) Ann. Suppl. **1.** 10. — B. **11.** 1684.
2) S. auch v. Klobukow, P. Ann. (2) **22.** 465.
3) B. **11.** 1867. 2253. — **17.** 1334. — S. auch Nilson und Petterson, B. **17.** 990. — J. pr. (2) **33.** 1.

indifferenten Gase gefüllte[1]) gläserne Birne A (Fig. 68) wird in einem Dampfbade B erhitzt, bis aus dem Rohransatze a keine Gasblasen mehr entweichen, d. h. bis die Temperatur konstant geworden ist. Dann läßt man auf den Boden der Birne die abgewogene Substanz (= S) fallen; der entwickelte Dampf treibt ein gleiches Volumen Gas aus der Birne und dem Rohre a; dieses Volumen wird in der mit Wasser gefüllten Eudiometer-Röhre C aufgefangen und bei Atmosphärendruck (nach Überführung der Meßröhre in einen größeren mit Wasser gefüllten Zylinder) abgelesen (= V). Für t ist hier die Temperatur des Wassers, für h die Differenz zwischen Barometerstand und Tension des Wasserdampfes bei t^0 einzusetzen.[2])

Fig. 68.

Das Erhitzungsgefäß (Dampfbad B) besteht für Temperaturen bis zu 300^0 aus Glas[3]), für höhere dagegen aus Schmiedeeisen. Dasselbe wird je nach der zu erzeugenden Temperatur mit einer der folgenden Substanzen von beigefügtem Siedepunkte beschickt:

1) Im letzteren Falle verwendet man zweckmäßig eine mit Gaszuleitungsröhre versehene Birne. S. B. **21.** 688.

2) Benützung des „Gasvolumeters": Lunge und Neuberg, B. **24.** 729.

3) S. auch B. **19.** 1861.

Wasser, Xylol (139⁰), Anilin (182⁰), Äthylbenzoat (211⁰), Isoamylbenzoat (261⁰), Diphenylamin (302⁰), Anthracen (351⁰), Anthrachinon (380⁰), Schwefel (448⁰), frisch bereitetes Phosphorpentasulfid (518⁰), Zinnchlorür (606⁰). Die Erhitzung erfolgt durch eine unter B gestellte, geeignete Heizvorrichtung.

Feste, schmelzbare Substanzen werden zur Bestimmung in Form von Stäbchen verwendet; nichtschmelzbare feste Stoffe oder Flüssigkeiten füllt man in (eventuell mit Stöpsel versehene) sehr dünnwandige, kurze und weite Gefäße aus Glas oder Woodschem Metall.[1] Diese Gefäße oder jene Stäbchen werden nach der Wägung in den Raum b zwischen dem Stopfen c und Glasstab b gebracht. Durch momentanes Zur-Seite-Ziehen von d zusammen mit dem fest anliegenden Schlauche bewirkt man im richtigen Momente das Herabfallen der Substanz in die heiße Birne, ohne den Apparat öffnen zu müssen. Wenn man durch richtige Einführung der Substanz dafür sorgt, daß sich dieselbe möglichst rasch auf dem Boden der Birne ausbreitet und verdampft, so kann die Bestimmung (namentlich bei Wasserstofffüllung) bei Temperaturen vorgenommen werden, welche beträchtlich unter dem Siedepunkte der Substanz liegen.

Diese Methode wird wegen ihrer leichten Ausführbarkeit sehr häufig benützt, obwohl in gewissen Fällen die anderen Methoden exaktere Resultate liefern.[2]

ad 2) *Methode von Dumas.*

Eine Glaskugel (Fig. 69) mit angeblasenem, engem Rohre a[3]) wird zunächst (mit Luft gefüllt) gewogen und dann mit einem Überschusse von Substanz dadurch beschickt, daß man nach Erwärmung von A die Röhre a

1) S. hierüber B 23. 313.
2) S. hierüber V. Meyer, B. 15. 2775.
3) Der untere Rohransatz b ist zugeschmolzen und wird nur bei der Reinigung der Kugel geöffnet.

in die flüssige oder geschmolzene Substanz eintaucht. Sodann wird A in einem geeigneten Bade von der Temperatur t erhitzt, bis kein Dampf mehr ausströmt (h = Barometerstand), hierauf an der Spitze zugeschmolzen und wieder gewogen. Beim darauffolgenden Öffnen der Kugel unter Quecksilber füllt sich jene mit Metall, dessen Volumen (= V) einfach durch Ausgießen in einem graduierten Zylinder gemessen werden kann. Beträgt das Gewicht der mit Luft gefüllten Kugel P, nach Füllung mit Dampf aber Q, so ist

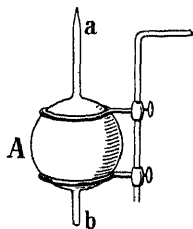



Fig. 69.

$$S = Q - \left(P - 0{,}0012928 \cdot \frac{V}{1 + 0{,}003665 . t_1} \cdot \frac{h}{760}\right),$$

wobei unter t_1 die Lufttemperatur zu verstehen ist.

Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung. [1])

Als Lösungsmittel für solche Bestimmungen haben sich Eisessig und Naphtalin als besonders geeignet erwiesen:

Anwendung von Eisessig: [2]) Gefrierpunkt: 14—16°; K = 38,8.

I. Für die meisten Bestimmungen genügt nach E. Fromm (Privatmitteilung) folgender einfache Apparat: Ein starkwandiger, zylindrischer Glasbecher, 11 cm lang und 3,5 cm weit, wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen; die eine Bohrung ist für das Thermometer (von 8—20°, in $^1/_{20}{}^0$ geteilt), die andere für den Rührer bestimmt. Man ermittelt zunächst den Gefrierpunkt einer nicht gewogenen Probe des Eisessigs, indem man durch Eintauchen des Bechers in Eiswasser unterkühlt, dann außen abtrocknet und durch heftiges Rühren die Erstarrung hervorruft. Sobald diese beginnt, steigt der Quecksilberfaden

1) S. auch Rogovin (Zikel): Ztg. **26.** R. 732.

2) S. besonders Auwers, B. **21.** 701. — Beckmann, Z. phys. **2.** 638. — **7.** 323. — v. Klobukow, ibid. **4.** 10.

des Thermomoters rasch, er bleibt dann an einem Punkte einige Zeit stehen und fällt endlich wieder. Die Maximalhöhe zeigt den gesuchten Gefrierpunkt an. Hierauf wird der Apparat gereinigt und getrocknet. Nun wägt man die zu untersuchende Substanz (G_1) in einem Meßkolben zu 50 ccm ab, gibt von dem gleichen Eisessig hinzu, bis nach dem Umschwenken (bei aufgesetztem Stopfen) klare Lösung entstanden ist, füllt bis zur Marke auf, wägt wieder (bestimmt also n), sorgt für gleichmäßige Mischung und gießt die Lösung (ohne Nachspülen) in den Glasbecher, um den Gefrierpunkt neuerdings (wie oben) zu ermitteln. Die Differenz zwischen der früheren und der jetzigen Beobachtung ergibt E_1. (Vergl. S. 582.)

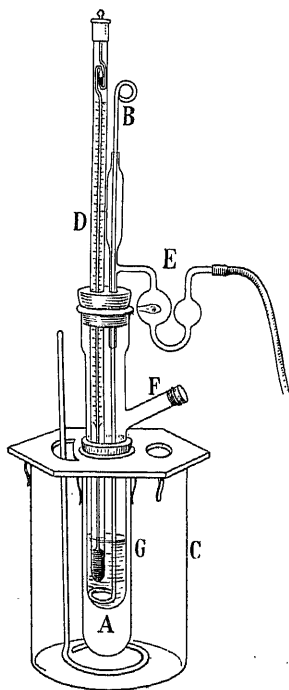



Fig. 70.

II. Für feinere Bestimmungen dient zumeist das Verfahren von Beckmann:

Man wägt zunächst in dem mit einigen scharfkantigen Platinschnitzeln beschickten und mit Korkstopfen verschlossenen Gefrierzylinder A (Fig. 70) 15—20 ^{g} Eisessig (= n) auf Zentigramme genau ab und setzt dann durch die obere Öffnung mittelst eines Korkes, der für den Rührer B einen Ausschnitt hat,[1]) das Beckmannsche Thermometer

1) Über Anwendung eines Elektromagneten zur Bewegung des Rührers (wobei der Trockenapparat E wegfällt) s. Z. phys. 21. 239.

D[1]) in das Gefäß ein. Hierauf füllt man das Becherglas C mit Wasser von 12° C, dessen Temperatur während des Versuches möglichst konstant erhalten wird, stellt in dieses Wasser den Gefrierzylinder und kühlt so den Eisessig ziemlich rasch bis nahe an seinen Gefrierpunkt ab, während durch das mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Kugelrohr E ein mäßig rascher Strom getrockneter Luft getrieben wird. Sodann nimmt man den Gefrierzylinder wieder aus dem Wasser heraus, trocknet ihn sorgfältig ab und fügt ihn mit Hilfe eines Korkes in den Metallzylinder G ein, um dort die Abkühlung des Eisessigs bei fleißigem Umrühren l a n g s a m fortzusetzen. Der höchste Punkt, den der Quecksilberfaden dabei erreicht (vergl. I), ist der Gefrierpunkt des Eisessigs; dieser darf sich bei einer Wiederholung des Versuchs nur minimal verschieben.

Sollte das Erstarren des Eisessigs allzu lange auf sich warten lassen, so leitet man die Krystallisation durch Impfen ein, d. h. man bringt in die unterkühlte Flüssigkeit mittelst eines Kapillarröhrchens ein Körnchen festen Eisessigs.

Ist auf diese Weise der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels bestimmt worden, so bringt man durch den Rohransatz F die Substanz, je nachdem dieselbe fest oder flüssig ist, aus einem langen Wägeröhrchen (s. S. 556) oder aus einer Pipette (b, Fig. 71) ein, läßt den Eisessig auftauen und wägt unterdessen das Wägeröhrchen oder die Pipette zurück, um die Menge der angewandten Substanz (= G_1) zu erfahren.

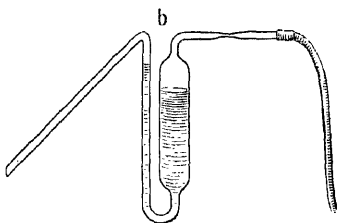



Fig. 71.

1) Z. phys. 2. 643.

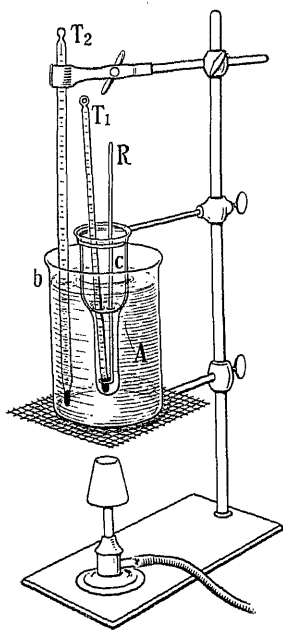
Hierauf wird der Gefrierpunkt neuerdings bestimmt Die Differenz zwischen beiden Beobachtungen ist $= E_1$. Betreffs der Berechnung s. S. 582.

Anwendung von Naphtalin:[1]) Schmelzpunkt 79,2—79,5°; K = 69,6. Da nach S. 582

$$E_1 = K \cdot \frac{100 \cdot G_1}{n \cdot M}$$

und da K für Naphtalin fast doppelt so groß ist wie für Eisessig, da ferner hier für n 10 g genügen, kann man bei Anwendung von Naphtalin zur Erzielung eines zuverlässigen Wertes für E_1 [2]) noch geringere Mengen von Substanzen (G_1) anwenden als beim Eisessig, außerdem ist das Naphtalin nicht hygroskopisch.

Fig. 72.

A (Fig. 72) ist ein starkwandiges Glasgefäß von 10 cm Länge und 2 cm Durchmesser, oben zu einem 5 cm langen Ansatze erweitert. In diesen paßt ein becherförmiger Glaseinsatz c, mit 2 Öffnungen für Rührer (R) und Thermometer (T_1) versehen. Letzteres zeigt nur 69—82° an und ist in $\frac{1}{20}$° geteilt, sein Quecksilbergefäß ist so bemessen, daß es durch 10 g geschmolzenen Naphtalins völlig bedeckt wird; der Teilstrich 78° befindet sich ca. 15 cm über dem untern Ende, so daß

1) Baumann und Fromm (B. **24.** 1431), Ausführung nach Privatmitteilung von E. Fromm.

2) Derselbe sollte (wenn möglich) mindestens 0,2° betragen! — Organ. Säuren liefern nach Fabinyi, Z. phys. **3.** 38, manchmal abnorme Werte.

die hauptsächlich zu beobachtenden Stellen des Thermometers über dem Becher liegen. A wird nun mittelst eines Ringes in einem Becherglase befestigt, welches bis b mit Wasser gefüllt wird, dessen Temperatur mittelst einfachen Thermometers (T_2) zu messen ist. Dann bringt man in A 10 g reines (alkoholfreies) Naphtalin, setzt c mit R und T_1 ein und erhitzt das Wasser, bis das Naphtalin völlig gechmolzen ist. Hierauf kühlt man durch vorsichtiges Zugießen von kaltem Wasser ab, bis T_2 78° zeigt. Man wartet, unter Vermeidung jeder Erschütterung, bis T_1 auf 78,5—78,7° gesunken ist, ergreift dann mit der linken Hand das obere Ende von T_1, mit der rechten dagegen R und rührt rasch und energisch, bis der Quecksilberfaden von T_1 zu steigen aufhört. Diese Bestimmung des Erstarrungspunktes von Naphtalin wird mehrmals wiederholt und das Mittel der nahe übereinstimmenden Beobachtungen als der gesuchte Wert betrachtet. Hat man vorher richtig bis zum Schlusse gerührt, so kann man jetzt c mit R und T_1 herausheben, die abgewogene Substanz mittelst eines Röhrchens (Fig. 54 S. 556) zum Naphtalin geben, wieder zum Schmelzen erhitzen und ganz wie oben den neuen Erstarrungspunkt feststellen; die Differenz zwischen den beiderlei Beobachtungen ergibt E_1.

Bestimmung der Siedepunktserhöhung.

Methode von Landsberger.[1]) Als Lösungsmittel, mit den beigefügten Konstanten (= K_1 S. 582), dienen hauptsächlich Äthylalkohol (11,5) und Benzol (26,7); Anwendung können aber auch finden Äthyläther (21,1), Schwefelkohlenstoff (23,7), Aceton (16,7), Chloroform (36,6), Wasser (5,2) usw. Behufs Erzielung eines unveränderlichen Siedepunktes benützt man zur Erhitzung des verwendeten Lösungsmittels

1) B. 31. 458. — Z. anorg. 17. 422. — Modifikationen: Rüber, B. 34. 1060, R. Meyer u. Jaeger, B. 36. 1555. — Anderer Apparat: Beckmann, Z. phys. 40. 144.

(und des Apparates) den Dampf des gleichen Lösungsmittels. Dieser Dampf wird entwickelt in dem Kolben A (Fig. 73); letzterer ist mit dem Sicherheitsrohre a und der Dampfableitung a_1 versehen. Zur eigentlichen Bestimmung dient B, dessen gut schließender Stopfen das (unten beiderseits schräg abgeschnittene) Dampfzuleitungsrohr b und das ca. 22 cm lange, in $\frac{1}{20}$ ^{0}

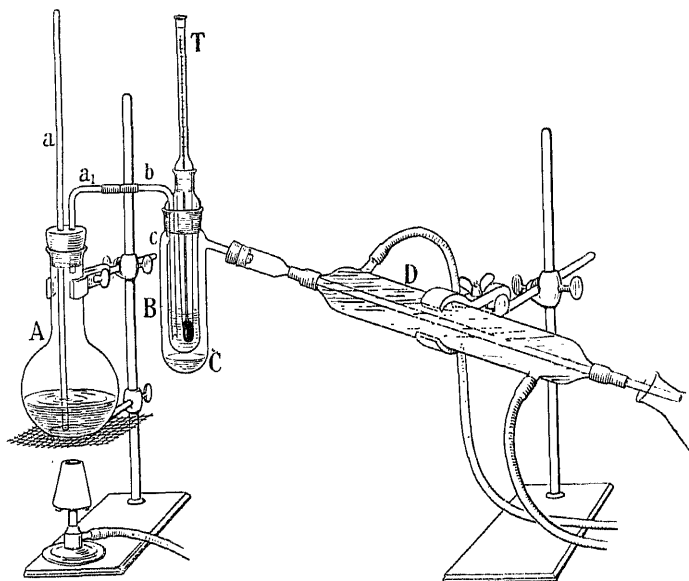



Fig. 73.

geteilte Thermometer T trägt. Die Teilung des letzteren ist zweckmäßig dem zu verwendenden Lösungsmittel angepaßt, so daß z. B. für Äthylalkohol und Benzol ein Thermometer von 72—82^0 zur Anwendung gelangt (s. B. **31.** 463. Anm.). Eine in B bei c angebrachte Öffnung ermöglicht dem Dampfe den Übertritt nach C und D.

A u s f ü h r u n g. Man gibt in B etwas Lösungsmittel (bei Benzol ist das überflüssig) und zwar von

Äthylalkohol	ca. 5 ccm
Äthyläther	,, 7 ccm
Schwefelkohlenstoff	,, 7 ccm
Aceton	,, 4 ccm
Chloroform	ca. 3,5—4 ccm
Wasser	ca. 7 ccm

setzt den Stopfen mit b und T auf und befestigt B mittelst seines Glasschliffes in C. Der Kolben A wird mit $^1/_4$ L. Lösungsmittel und (zur Erleichterung des Siedens) mit einigen Thonstückchen beschickt, mit dem zugehörigen Stopfen, also auch mit a und a_1 versehen und sein Inhalt erhitzt. Dann wird a_1 durch starken Schlauch mit b so verbunden, daß die beiden Röhren an einander stoßen, und an C der Kühler angefügt. Die ersten Anteile des Dampfes verdichten sich natürlich in B und C; in kurzer Zeit erreicht aber der Quecksilberfaden von T die Maximalhöhe, welche — falls sie $1\,^1/_2$ Minuten unverändert bleibt — den gesuchten Siedepunkt darstellt. Dieser Versuch wird zur Kontrolle wiederholt. Dann gießt man das Lösungsmittel aus allen Teilen des Apparates wieder zusammen, schüttet in B mittels eines Wägeröhrchens (Fig. 54, S. 556) die zu untersuchende Substanz (G_1 S. 582) und bestimmt neuerdings den Siedepunkt genau wie bei dem reinen Lösungsmittel. Die Differenz beider Ablesungen ist E_2. Zur Ermittelung von n wird hierauf B mit der in ihm enthaltenen Lösung und schließlich ohne dieselbe gewogen. Zu diesem Zwecke trennt man C von D, dann b von a_1, nimmt b samt Stopfen (also auch mit b und T) heraus, verschließt c mit einem bereit gehaltenen Gummistopfen, sowie B mit einem Kautschukkäppchen und wägt nun auf einer genügend genauen Wage bis auf Zentigramm. Alsdann wird der Apparat entleert, gereinigt, getrocknet und wieder gewogen. Die gefundene Differenz, vermindert um G_1, ergibt n.

Die Methode von Lehner[1]) vermeidet das Umgießen des Lösungsmittels (nach Bestimmung seines Siedepunktes) und sie ermöglicht die Anwendung von wesentlich weniger Flüssigkeit:

Man verbindet den Apparat (Fig. 74) bei L mit einem Kühler und stellt ihn senkrecht auf die Ringe eines Wasserbades (falls der Siedepunkt des Lösungsmittels 80° nicht übersteigt). Dann wird B (leer und trocken) herausgenommen, bei C und G durch glatte und weiche kleine Korkstopfen verschlossen und nebst Kork E und Thermometer D (in $^1/_{20}{}^0$ geteilt) bis auf Zentigramme gewogen. Hierauf bringt man in A einige Tonstückchen und ca. 30 ccm möglichst reines Lösungsmittel, in B nur soviel von letzterem, daß das Quecksilbergefäß des (nicht auf dem Boden aufstehenden) Thermometers zu $^3/_4$ bedeckt ist, stellt die Kautschukverbindung bei G her und erhitzt auf dem Wasserbade (unter Umwicklung des Apparates mit Asbestpapier) bis zur Erreichung konstanten Siedepunktes. Nun wird das Wasserbad weggenommen, nach kurzer Abkühlung des Apparates Kork mit Thermometer emporgehoben, mittelst eines Wägeröhrchens (Fig. 54 S. 556) soviel Substanz eingeschüttet, als zur Erzielung einer Siedepunktserhöhung von ca. 0,2° nötig ist, wieder verschlossen und der neue Siedepunkt genau

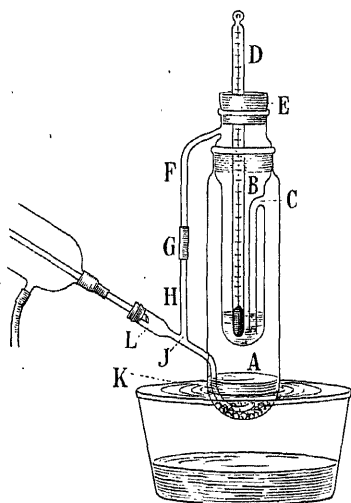



Fig. 74.

1) B. **36.** 1105.

wie der ursprüngliche bestimmt; die Differenz der beiden Beobachtungen ergibt E_2 (S. 582), die Wägung des herausgenommenen (bei C und G rasch zu schließenden!) und völlig erkalteten Einsatzes B (mit Kork und Thermometer), vermindert um das Gewicht des leeren B und um jenes der eingeschütteten Substanz ergibt n und schließlich findet man G_1 durch Zurückwägen des inzwischen im Exsikkator aufbewahrten Wägeröhrchens.

Analyse von Rauch-, Heiz-, Leucht-Gas etc.

Die aus den Feuerungsanlagen entweichenden Rauchgase sollen zumeist nur Kohlensäure, Stickstoff und überschüssigen Sauerstoff enthalten, wenn nicht der Zweck der Anlage ein reduzierendes Feuer, also Ausschluß von überschüssigem Sauerstoff erfordert und damit die Bildung von Kohlenoxyd begünstigt.

Als Heizgase finden vorzugsweise Anwendung das gewöhnliche Generatorgas und das Wassergas. Ersteres besteht vorwiegend aus Kohlenoxyd und Stickstoff, letzteres aus Kohlenoxyd und Wasserstoff; beide enthalten aber auch Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe und das Wassergas ist nie frei von Stickstoff. Vielfach verwendet wird auch das Dowson-Gas d. i. (infolge seiner Darstellungsweise) ein Gemenge von gewöhnlichem Generatorgas und von Wassergas. Im gereinigten Leuchtgase finden sich als Hauptbestandteile Wasserstoff und Methan neben anderen Kohlenwasserstoffen (Äthylen, Benzoldampf usw.) ferner Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und geringe Mengen von gas- und dampfförmigen Schwefelverbindungen. [1]

[1] Betreffs Untersuchung des Acetylens, sowie seiner Muttersubstanz, des Calciumcarbids s. besonders Lunge und Cedercreutz, Z. ang. **1897.** 651. — Hempel und Kahl, ibid. **1898.** 53. — H. Bamberger, ibid. 196. 243. 720. — Eckelt, ibid. 811. — Caro, ibid. **1899.** 661. — Rossel u. Landriset, ibid. **1901.** 77. — Erdmann u. Unruh, J pr. (2) **61.** 233. — Recchi, Gazz. **33.** 153. — Schwefel- u. Phosphor-Bestg. im Carbid: Lidholm, Z. ang. **17.** 558. 1452. Optische Gasanalyse: Haber, Z. ang. **19.** 1418.

Bei der Analyse dieser sowie ähnlicher Gasgemenge (Saturationsgase der Zuckerfabriken, Grubenluft usw.) ermittelt man zunächst das Volumen aller absorbierbaren Bestandteile durch sukzessive Absorption derselben mittelst geeigneter Reagentien; Wasserstoff und Methan, welche ebensowenig wie der Stickstoff absorbierbar sind, werden sodann verbrannt, um ihr Volumen aus der Kontraktion oder dem Volumen der gebildeten Kohlensäure abzuleiten; der Stickstoff wird schließlich als Rest gemessen.[1])

I. Bestimmung der absorbierbaren Bestandteile.

Absorbierbar sind: Kohlensäure (vergl. auch S. 498), Sauerstoff, Kohlenoxyd und die sog. schweren Kohlenwasserstoffe.

Absorptionsmittel. Zur Absorption der Kohlensäure nimmt man zweckmäßig verdünnte Kali- oder Natron-Lauge (1 : 10), zur Absorption des Sauerstoffs einerseits eine wässerige Pyrogallollösung (1 : 5), andererseits konzentrierte Alkalilauge (1 : 3), welche beiden Reagentien im Volumenverhältnisse 1 : 3, am besten aber erst im Absorptionsgefäße selbst vermischt werden.[2]) Kohlenoxyd läßt man von Kupferchlorür in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung absorbieren.

Die salzsaure Kupferchlorürlösung erhält man in folgender Weise: 40 g Kupferchlorür werden in eine Literflasche gebracht, dazu fügt man eine Spirale von Kupferdraht, die vom Boden der Flasche bis zu deren Hals reicht, ferner 1 L. konz. Salzsäure und verschließt die Flasche luftdicht, und schüttelt wiederholt um. Bei öfterem Umschütteln der gut verschlosse-

---

1) Apparat zum „Sammeln des Gasrestes" bei der Analyse hochprozentiger Gase: Franzen, Z. anorg. **57.** 395.

2) S. hiezu Clowes, Ztg. **20.** R. 275. — Theoretisches: Harries, B. **35.** 2954. — Franzen, B. **39.** 2069 empfiehlt (statt alkalischem Pyrogallol) Natriumhydrosulfit.

nen Flasche (Aufbewahrung im Dunkeln!) wird die Lösung in einigen Tagen nahezu farblos und nach ruhigem Stehen so klar, daß sie für die Verwendung direkt abgegossen werden kann. Bei Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wird sie grün (Bildung von Kupferchlorid) und allmählich unbrauchbar. Man muß deshalb immer für luftdichten Verschluß der Vorratsflasche sorgen. Nach Hempel (Gasanalyt. Methoden) absorbiert salzsaure Kupferchlorürlösung auch Äthylen; letzteres muß deshalb vor Bestimmung des Kohlenoxyds schon entfernt sein (s. S. 599 u. 604).

Behufs Bereitung einer ammoniakalischen Lösung stellt man sich zunächst Kupferchlorür dar: 10,3 g reines fein gepulvertes Kupferoxyd werden in 100—200 ccm roher konz. Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit viel metallischem Kupfer versetzt und in verschlossener Flasche stehen gelassen, bis sie völlig farblos geworden ist. Hierauf gießt man dieselbe in ca. 2 Liter Wasser und läßt das gefällte Kupferchlorür absitzen. Der Niederschlag wird nach Entfernung der Hauptmenge der Salzsäure in einem verschlossenen Gefäße noch einmal mit Wasser behandelt und nach dem Abheben des letzteren unter fortwährendem Schütteln mit Ammoniak (0,9 spez. Gew.) versetzt, bis gerade völlige Lösung eingetreten ist. Zu dieser fügt man noch $^1/_5$ bis $^1/_4$ ihres Volumens Ammoniak und hebt sie in luftdicht verschlossener Flasche auf.[1])

Oder man nimmt 70 g fertiges Kupferchlorür in 1 L. Ammoniak vom spez. Gew. 0,97 auf und verwahrt auch diese Lösung in gut verschlossener Flasche.

Die salzsaure wie die ammoniakalische Lösung binden übrigens das Kohlenoxyd nur sehr lose und geben dasselbe um so leichter wieder ab, je mehr sie schon damit gesättigt sind. Ein und dieselbe Kupferlösung

1) Hempel, Gasanalyt. Methoden. — Drehschmidt, Posts chem.-techn. Analyse. 2. Auflage. I. 108.

darf also nicht zu oft benützt werden, oder man verwendet (wo dies möglich ist) zwei Absorptionsgefäße: In dem einen, welches schon öfter gebrauchte Füllung enthält, läßt man nur die Hauptmenge des Kohlenoxyds, in dem anderen, vorher noch wenig benützten, dagegen den Rest des Gases absorbieren. [1])

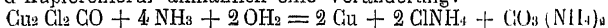
Ferner kommen durch beide Kupfer-Lösungen Dämpfe (Salzsäure oder Ammoniak) in den nicht absorbierten Gasrest; dieselben müssen vor der betreffenden Ablesung durch ein entsprechendes Absorptionsmittel (Kalilauge oder verdünnte Schwefelsäure) wieder entfernt werden.

Ungesättigte (sog. schwere) Kohlenwasserstoffe und Benzoldampf werden zusammen durch rauchende Schwefelsäure absorbiert. Eine exakte Methode zur Bestimmung aller einzelnen, hier in Frage kommenden Gase ist bis jetzt nicht bekannt. [2]) Die früher allgemein übliche, getrennte Absorption der ungesättigten Kohlenwasserstoffe einerseits (durch verdünntes Bromwasser) und des Benzoldampfes andererseits (durch rauchende Salpetersäure) liefert für beide nur Näherungswerte [3]) und beeinträchtigt überdies die Genauigkeit der Kohlenoxydbestimmung.

Absorptionsmethoden. Die Absorption der einzelnen Gase erfolgt in nachstehender Reihenfolge: I. Kohlensäure, II. Schwere Kohlenwasserstoffe, III. Sauerstoff, IV. Kohlenoxyd. Bei Rauchgasanalysen fällt in der

---

1) S. hiezu Drehschmidt l. c. und Winkler, Z. **28.** 270. — In der ammoniakalischen Lösung erleidet übrigens das Kohlenoxyd-Kupferchlorür allmählich eine Veränderung:

$$Cu_2Cl_2CO + 4\,NH_3 + 2\,OH_2 = 2\,Cu + 2\,ClNH_4 + CO_3(NH_4)_2$$

Der in Lösung gebliebene Rest des Kupferchlorürs vermag infolgedessen neuerdings mehr CO zu binden, solange überhaupt noch eine genügende Menge des Chlorürs vorhanden ist.

2) Bestimmung von Äthylen: Fritzsche, Z. ang. **1896.** 456. — S. auch Harbeck und Lunge, Z. anorg. **16.** 26. 50.

3) S. übrigens Haber, J. F. Gasbel, **43.** 347. — Pfeiffer, J. f. Gasbel, **42.** 697.

Regel II und häufig auch IV weg. In letzterer Beziehung ist aber besonders zu betonen, daß die Auffindung eines großen Überschusses von Sauerstoff in Rauchgasen keinen Beweis für die Abwesenheit von Kohlenoxyd bildet; denn die technischen Feuerungsanlagen besitzen sehr häufig in ihren Wandungen undichte Stellen, durch welche erst oberhalb des Feuerungsraumes Luft (also scheinbar überschüssiger Sauerstoff) eingesaugt wird.

Praktisch bewährt haben sich besonders die drei in folgendem beschriebenen Methoden.[1])

Methode von Bunte.[2])

Die Messung sowohl als die Absorption der Gase erfolgen in ein und demselben Gefäße, der sogenannten Gasbürette. Alle Reagentien werden nur zu einer Bestimmung benützt.

a) Apparat. Die Gasbürette A (Fig. 75) faßt vom oberen Ende der Meßröhre (nicht vom Hahne an) bis zu dem in ihrem unteren Drittel befindlichen Nullpunkte genau 100 ccm;

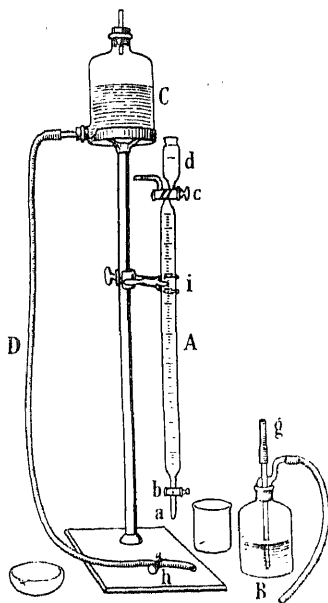



Fig. 75.

1) Einfacher Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs für technische Zwecke: Lorenzen, Ztg. **23.** 81. — Neue Apparate f. gesamte Gasanalyse: Androwsky, Z. ang. **1902.** 1089. — Wohl, B. **35.** 3485. **37.** 433. — Pfeiffer, Z. ang. **20.** 23.

2) Dingl, **227.** 167. — Leybold, J. f. Gasbel. **33.** 239. — Eine Modifikation s. Franke, J. pr. (2) **35.** 259 und hiezu Greiner und Friedrichs, Ztg. **13.** 561. — S. ferner de Koninck, Ztg. **20.** 405. — Bleier, B. **28.** 2423.

sie ist in $^{2}/_{10}$ ccm geteilt und diese Teilung erstreckt sich noch auf 10 bis 15 ccm unterhalb des Nullpunktes.

Die Bürette ist oben entweder durch einen Dreiwegehahn (s. S. 337 Fig. 38) oder weit besser durch einen Hahn mit schrägen Bohrungen (Konstruktion Greiner und Friedrichs Fig. 76 und 77), unten dagegen durch einen einfachen Glashahn verschließbar. Zum Schutze gegen Temperaturschwankungen kann der graduierte Teil mittelst Korkplatten in einer zweiten weiteren Röhre befestigt und so von einem Luft- oder Wassermantel umgeben werden. Außerdem bedarf man einer

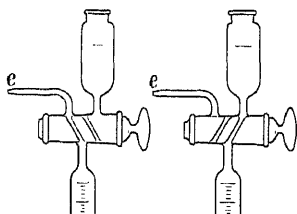
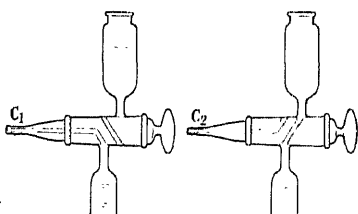



Fig. 76. Fig. 77.

Saug- und Druckflasche B; die Anwendung einer größeren tubulierten Wasserflasche C ist sehr zweckmäßig, doch kann man dieselbe auch durch einen Trichter ersetzen, welcher in das obere Ende des Schlauches D eingeschoben wird.

b) Ausführung. Man verbindet D mit a, öffnet b, c und h und füllt dadurch die Bürette mit Wasser bis zu der im Trichter d angebrachten Marke. Nachdem man durch entsprechende Drehung des Hahnes c auch noch in dem Ansatze e oder in dessen Längsbohrung (Fig. 76 u. 77) die Luft durch Wasser ersetzt hat, schließt man b, c und h, entfernt D, verbindet e oder c_1 mit der Gaszuleitung, verdrängt aus dieser die Luft nach S. 41, öffnet zuerst b und dann c so, daß das Gas in die Bürette eindringt, während das Wasser in

ein untergestelltes Gefäß abläuft. Sobald das Gas bis ca. 2 ccm unter den Nullpunkt vorgedrungen ist, wird zuerst c, dann b abgeschlossen. Nun füllt man durch Einblasen in den seitlichen (längeren) Schlauch an B den oberen Schlauchansatz g mit Wasser, schiebt g über a, ohne hiebei Luftblasen eindringen zu lassen, öffnet b und drückt durch Blasen am längeren Schlauche von B das Wasser in der Bürette ein wenig über den Nullpunkt empor. Hierauf schließt man b, entfernt B und läßt durch vorsichtiges Öffnen von b Wasser auslaufen, bis dessen Meniscus gerade den Nullpunkt berührt. Dreht man dann c so, daß A einen Moment mit d kommuniziert, so wird der Überschuß des Gases durch den Trichter entweichen. Nachdem d nötigenfalls noch genau bis zur Marke aufgefüllt wurde, bringt man c in die neutrale Stellung und hat jetzt in der Bürette genau 100 ccm Gas unter dem Drucke der Atmosphäre + dem Drucke der Wassersäule im Trichter. Alle späteren Ablesungen sind unter dem gleichen Drucke vorzunehmen und ergeben deshalb direkt die Volumenprozente der einzelnen Bestandteile.

Um zunächst die Kohlensäure zu bestimmen, verbindet man g mit a, saugt zuerst kräftig an B, öffnet dann unter fortwährendem Saugen b und befördert so ca. 6 ccm Wasser aus A nach B. Schließt man hierauf b und hält nach Entfernung von B ein Schälchen mit Kali- oder Natron-Lauge (1 : 10) unter a, so steigt von jener beim Wiederöffnen von b ein zur Absorption der Kohlensäure ausreichender Anteil in die Bürette empor. Man schließt jetzt b, faßt mit der rechten Hand die Bürette beim Trichter d, indem man gleichzeitig dessen Mündung mit der Handfläche verschließt, nimmt so die Bürette aus der federnden Klemme i, ergreift mit zwei Fingern der linken Hand das Ende a unterhalb des Hahnes und bewegt die Bürette mehrmals leicht auf und ab, während die Hahnschlüssel immer nach oben gerichtet sind. Alsdann gießt man das Wasser im Trichter, welches durch die Berührung erwärmt wurde

aus, ersetzt es durch neues Wasser aus C; läßt unter Öffnung von c Wasser aus d nach A bis zum Ausgleiche des Druckes eindringen, füllt den Trichter wieder bis zur Marke, schließt endlich c und wartet nun 1 bis 2 Minuten, damit das Wasser im oberen Teile der Meßröhre nach unten zusammenlaufen kann. Hierauf wird die eingetretene Volumenverminderung und damit der Prozentgehalt an Kohlensäure abgelesen.

Darf in dem zu untersuchenden Gase die Abwesenheit von sog. ungesättigten Kohlenwasserstoffen und von Benzoldampf vorausgesetzt werden, wie dies zumeist bei der Analyse von Rauchgasen der Fall ist, so folgt auf die Absorption der Kohlensäure jene des Sauerstoffs. Man saugt in der oben beschriebenen Weise die verdünnte Kalilauge möglichst vollständig ab, läßt dann zuerst ca. 2 ccm wäßrige Pyrogallussäure (1 : 5)[1]) und hierauf ca. 6 ccm Kali- oder Natronlauge (1 : 3) eintreten. Bei daurauffolgenden Umschwenken färbt sich die Flüssigkeit in der Meßröhre rotbraun, falls überhaupt Sauerstoff zugegen ist; die Absorption des letzteren erfolgt aber namentlich gegen Schluß ziemlich langsam: Man muß also das Reagens hier länger einwirken lassen, als bei der Bestimmung der Kohlensäure. Schließlich beseitigt man das entstandene Vacuum durch Eintretenlassen von Wasser aus d und schüttelt nochmals, um zu sehen, ob dadurch nicht abermals ein kleines Vacuum erzeugt wird. Hat man auf dieseWeise das Ende der Absorption konstatiert, so läßt man unten etwas Flüssigkeit auslaufen und dafür oben Wasser eintreten, um eine für die Ablesung geeignetere helle Flüssigkeitsschicht zu erhalten. Bezüglich der Ablesung selbst gilt das bei der Kohlensäure Gesagte.

Behufs Bestimmung des Kohlenoxyds muß vor allem die alkalische Pyrogallussäurelösung möglichst vollständig aus der Bürette entfernt werden. Ist das Volumen derselben nicht allzu groß, so genügt hiezu das

1) Betr. Anwendung von Natriumhydrosulfit s. Franzen, B. **39.** 2069.

einfache Absaugen, wie oben bei der Kalilauge; hat dagegen die alkalische Lösung in der Bürette eine beträchtliche Höhe, so wäscht man sie weg: Man läßt die Flüssigkeit unten l a n g s a m auslaufen, während gleichzeitig von oben Wasser nachgefüllt wird, was bei sorgfältiger Ausführung ohne Verlust an Gas und ohne Eintritt von Luft in die Bürette bewerkstelligt werden kann. Schließlich muß aber das Wasser jedenfalls s o w e i t a l s m ö g l i c h aus der Bürette abgesaugt werden. Dann läßt man in diese eine s a l z s a u r e Kupferchlorürlösung in derselben Weise wie die früheren Reagentien, aber in möglichst großer Menge eintreten, bewegt die Bürette etwa 2 Minuten auf und ab und führt wiederholt Kupferlösung ein, bis nach abermaliger Bewegung der Bürette kein Vacuum mehr entsteht. Hierauf läßt man die Flüssigkeit unten l a n g s a m auslaufen, während gleichzeitig von oben Wasser nachgefüllt wird. Sobald die hierdurch zunächst im oberen Teile entstandene farblose Schicht bis in die Nähe des unteren Hahnes gekommen ist, saugt man die in der Bürette noch enthaltene salzsaure Flüssigkeit möglichst weit ab, führt an deren Stelle zur Entfernung der Salzsäuredämpfe ca. 5 ccm Kalilauge (1 : 10) und sodann von oben Wasser ein, schüttelt um, reguliert den Druck und liest ab.

Die Absorption der u n g e s ä t t i g t e n (sog. schweren) K o h l e n w a s s e r s t o f f e und des B e n z o l d a m p f e s ist, falls dieselbe vorhanden sind (z. B. bei der Analyse des Leuchtgases) direkt nach jener der Kohlensäure einzuschalten. Es ist aber nicht zweckmäßig, die rauchende Schwefelsäure wie die anderen Reagentien in die Bürette einzuführen; man verwendet in diesem Falle besser eine Hempelsche Absorptionspipette (s. unten). Vermittelst der Flasche C, welche hiebei als Druck- bezw. Saug-Apparat dient, kann das Gas leicht in die Pipette und nach erfolgter Absorption wieder zurück in die Bürette befördert werden.

Methode von Hempel.[1])

Messung und Absorption erfolgen in verschiedenen, aber nicht ständig aneinander befestigten Gefäßen; jedes Reagens wird zu einer größeren Anzahl von Bestimmungen benützt.

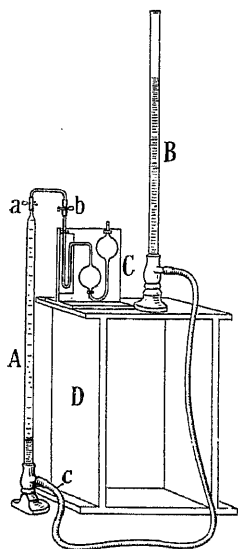



Fig. 78.

a) Apparate. Die Gasbürette A (Fig. 78) dient nur als Meßgefäß; dieselbe ist unten durch einen Schlauch mit der (zugleich als Druck- und Saug-Apparat fungierenden) Niveau-Röhre B verbunden und an ihrem oberen, kapillar verengerten Ende durch Schlauch und Quetschhahn verschließbar.[2]) Sie ist in $\frac{2}{10}$ ccm eingeteilt und vermag etwas über 100 ccm Gas aufzunehmen. Die in Anwendung kommenden Reagentien werden in sog. Absorptionspipetten eingefüllt. Für relativ luftbeständige Lösungen benützt man die einfache Pipette C (Fig. 78), für alkalische Pyrogallussäure, Kupferchlorür usw. dagegen eine mit Wasserabschluß g h versehene Pipette E (Fig. 79). Die Füllung von e f (Fig. 79) erfolgt am besten mittelst eines bei d anzubringenden kleinen Hebers, welcher in das betreffende

---

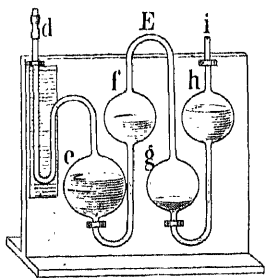
1) Neue Methoden zur Analyse der Gase. Braunschweig 1878. — 2. Aufl. 1890. — S. auch Richards, Z. anorg. **29.** 359.

2) Zur Untersuchung von Gasgemengen, welche durch Wasser besonders leicht absorbierbare Bestandteile (z. B. Schwefeldioxyd) enthalten, benützt man Büretten, an welchen oben ein einfacher Glashahn, unten ein Dreiwegehahn angebracht ist, so daß die Meßröhre ohne Anwendung einer Sperrflüssigkeit mit dem Gasgemenge gefüllt werden kann.

Reagens eintaucht, während i mit einem Saugapparate in Verbindung steht.[1])

Die Füllung und Entleerung dieser Doppel-Pipetten ist eine sehr lästige Operation. Gill[2]) empfiehlt deshalb, auch für pyrogallussaures Kali und Kupferchlorür einfache Pipetten zu verwenden und diese an der Einfüllstelle einfach durch eine Gummiblase zu verschließen. Jede Pipette wird an ihrem kapillaren Ende d mit starkwandigem Kautschukschlauch versehen und hier während der Aufbewahrung durch Glasstab, am anderen Ende durch Kork verschlossen.

Fig. 79.

Vor jeder Benützung entfernt man den Kork, ersetzt den Glasstab durch einen Quetschhahn, saugt mit dem Munde am Schlauche bis die Flüssigkeit gerade an diesen heranreicht und schließt den Quetschhahn.

b) Ausführung. Man füllt in B Wasser ein, während das kapillare Ende von A mit der Luft kommuniziert. Sobald beide Röhren etwas über die Hälfte gefüllt sind, treibt man durch Heben von B das Wasser in A bis zum Quetschhahn a und schließt diesen. Nun wird das obere Ende von A mit der Gaszuleitung verbunden, diese nach S. 41 luftfrei gemacht, worauf man durch Tiefstellen von B und Öffnen von a etwas mehr als 100 ccm Gas einsaugt, a schließt und A von der

1) Anderes Stativ für solche Pipetten: Kaehler, Z. ang. **1899.** 955. — Neuer Absorptionsapparat: Pfyl, Z. **46.** 150. — Richards, News **87.** 37.

2) Z. **31.** 292. — Einen ähnlichen Vorschlag machte später Bleier, B. **29.** 1762.

Gaszuleitung trennt. Sodann hebt man B, bis das Wasser in A wenig über dem Nullpunkte steht, drückt den Schlauch bei c mit dem Finger zusammen, senkt B und läßt durch Schwächung des Druckes bei c das Wasser in A genau bis zum Nullpunkte sinken. Öffnet man jetzt, während der Abschluß bei c noch aufrecht erhalten wird, für einen Moment den Quetschhahn a und schließt wieder, so hat man in A genau 100 ccm Gas unter dem jeweiligen Atmosphärendrucke. Man überzeugt sich von der Richtigkeit der Einstellung, indem man das Niveau in B in gleiche Höhe mit jenem in A bringt: Das Wasser in A muß genau beim Nullpunkte stehen bleiben. Alle späteren Ablesungen werden ebenfalls unter Gleichstellung der beiden Wasserspiegel, d. h. direkt unter Atmosphärendruck vorgenommen.

Die Absorption der einzelnen Bestandteile wird durch dieselben Reagentien und in derselben Reihenfolge wie S. 601 bis 603 bewerkstelligt: Die betr. Pipette wird auf das Holzgestell D gesetzt und durch ein Kapillarröhrchen mit A verbunden. Man schaltet hierauf den Quetschhahn b (durch Verschiebung auf die Pipettenkapillare) aus, faßt mit der einen Hand a und hält mit der anderen B hoch. Sobald das Wasser bis zu a vorgedrungen ist, schließt man a und b, nimmt die Pipette herunter und bewegt sie leicht hin und her, um die Absorption zu beschleunigen, wobei aber das Eindringen von Absorptionsmitteln in die Pipettenkapillare sorgfältig zu vermeiden ist. Nach Wiedereinschaltung der Pipette wird das Gas mittelst der Niveauröhre nach A zurückgesaugt. Die eingetretene Volumenverminderung darf nach Anwendung von Absorptionsmitteln, welche leicht Dämpfe abgeben (wie z. B. ammoniakalische oder salzsaure Kupferchlorürlösung), erst dann vorgenommen werden, wenn das Gas mittelst einer anderen, mit entsprechender Füllung versehenen Pipette von diesen Dämpfen befreit worden ist.

Methode von Orsat.[1])

Messung und Absorption werden in verschiedenen Gefäßen ausgeführt, welche zusammen in einem leicht transportablen Holzkasten untergebracht und befestigt sind. Die Zahl der Reagentien ist auf drei beschränkt; jedes derselben wird zu einer größeren Anzahl von Bestimmungen verwendet.

a) Apparat. (Fig. 80.) Die von einem Wasser- oder Luft-Mantel umgebene, in ihrem oberen Teile erweiterte und nur im unteren Teile graduierte Meßröhre ist einerseits mit der Niveau-Flasche B, andererseits mit dem rechtwinklig gebogenen Kapillarrohr C verbunden. Letzteres ist mit einem Dreiwegehahn D (vgl. S. 337) und drei seitlichen, durch die Hähne h_1 h_2 u. h_3 verschließbaren, ebenfalls kapillaren Ansätzen versehen, welche zu den Absorptionsgefäßen E_1, E_2 u. E_3 führen. Die Flasche B wird zu $^2/_3$ ihres Inhalts mit Wasser gefüllt; von den Absorptionsgefäßen, welche behufs Erzielung einer größeren inneren Oberfläche je ein Bündel von Glasröhrchen enthalten, beschickt man E_1 mit Kalilauge, E_2 mit pyrogallussaurem Kali, E_3 mit salzsaurer Kupferchlorürlösung (S. 596) und zwar je zur Hälfte ihres Inhaltes. Der Apparat wird nämlich in der hier beschriebenen Form nahezu ausschließlich zur Analyse von Rauchgasen benützt.

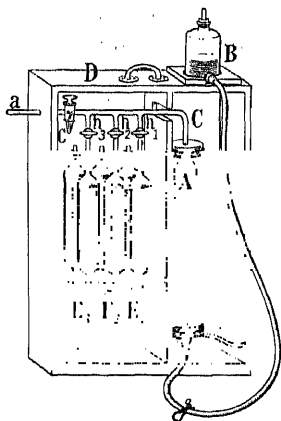



Fig. 80.

1) News 1874. **29.** 176. — F. Fischer, Dingl. **221.** 469. — Muencke, Dingl. **225.** 557. — S. auch Bleier, B. **29.** 260. 1761. — Thörner, Ztg. **15.** 767. — Fuchs, Ind. **22.** 382. — Androwsky, Z. ang. **1902.** 1089.

b) Ausführung. Man stellt Hahn D so, daß A mit a kommuniziert, und füllt durch Heben von B die Meßröhre A nahezu ganz mit Wasser. Dann wird mittelst D die Verbindung zwischen D und a unterbrochen, der Stopfen von E_1 gelüftet, B tief gehalten und h_1 geöffnet, bis die Kalilauge in E_1 eben die Marke des Absorptionsgefäßes erreicht hat. Nach Abschluß von h_1 verdrängt man aus A wieder die Luft und füllt die beiden anderen Absorptionsgefäße ganz ebenso wie E_1. Nachdem schließlich das Wasser in A genau auf die am Beginn der Kapillare angebrachte Marke eingestellt wurde, wird a durch einen Kautschukschlauch mit der Gasquelle (Saugrohr nach S. 41) verbunden, bei c eine Kautschukpumpe angebracht und mittelst dieser die Luft aus der Zuleitung entfernt. Hierauf stellt man B tief, dreht D so, daß A mit a kommuniziert, saugt hiedurch etwas mehr als 100 ccm Gas in die Meßröhre ein, und schließt D. Durch Ausführung derselben Operationen wie sie S. 605 für die Hempel-Bürette beschrieben wurden, erhält man ein Volumen von genau 100 ccm Gas unter Atmosphärendruck. Dieses wird durch Heben von B und Öffnen von h_1 in das Gefäß E_1 übergeführt und hier durch wiederholtes Auf- und Ab-Bewegen von B mit der Kalilauge gewissermaßen geschüttelt. Zum Schlusse wird B unter sorgfältiger Regulierung des Hahnes h_1 soweit gesenkt, daß die Kalilauge genau bis zur Marke in E_1 steigt; alsdann schließt man h_1, bringt die Wasserspiegel in A und B in gleiches Niveau und liest ab. Die beobachtete Volumenverminderung ergibt den Prozentgehalt an Kohlensäure.

In gleicher Weise werden Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmt, nur muß das Gas nach Absorption des Kohlenoxyds nochmals mit der Kalilauge in Berührung gebracht werden, um es von mitgerissenen Salzsäure-Dämpfen zu befreien.

II. Bestimmung des Wasserstoffs.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs wird der nach Wegnahme aller absorbierbaren Bestandteile verblei-

bende Gasrest entweder ganz oder zu einem genau abzumessenden Teile mit einem ebenfalls zu messenden Überschusse von Luft vermischt und der Verbrennung unterworfen. Durch Multiplikation der hiebei eintretenden Kontraktion mit $^2/_3$ erfährt man das Volumen des Wasserstoffs (s. S. 40).[1] Bei der Analyse von (in der Regel wasserstoffarmen) Generatorgasen darf man hiezu den ganzen, nicht absorbierbaren Gasrest, bei Wasser- und Leuchtgas dagegen nur 20 ccm davon benützen, um die erforderliche Menge von Luft[2]) in den Apparat bringen zu können. Im letzteren Falle wird der Überschuß des Gasrestes vermittelst einer Druckflasche entweder direkt in die Luft entlassen oder zweckmäßiger in ein zweites Meßgefäß übergeführt und hier als Reserve aufbewahrt. Das Volumen des im ersten Meßgefäße verbliebenen Anteils ist dann nach Verbringung unter den richtigen Druck abzulesen.

Die Zuführung der nötigen Luft erfolgt in allen Fällen durch einfaches Einsaugen derselben. Zu diesem Zwecke öffnet man beim Arbeiten mit der Bunte-Bürette zuerst deren unteren, dann den oberen Hahn, läßt das Wasser ablaufen, bis dessen Niveau das untere Ende der Teilung erreicht hat, schließt zuerst oben und dann unten. Bei der Hempel-Bürette hält man die Niveau-Röhre tief und läßt durch Öffnen des oben angebrachten Quetschhahnes den Wasserspiegel bis zum Nullpunkte der Teilung sinken. In beiden Fällen muß schließlich unter dem richtigen Drucke das Volumen von Gasrest + Luft abgelesen werden.

Die Verbrennung selbst kann nach einer der folgenden Methoden ausgeführt werden.[3])

1) Vergl. auch Wohl, B. **37.** 429.

2) S. hierüber besonders: Hempel, Z. anorg. **31.** 445.

3) Modifikationen von Orsats Apparat zum gleichen Zwecke: Lunge, Ztg. **6.** 262. S. auch Hoppe-Seyler, Z. physiol. Ch. **11.** 257 und die Literaturangaben S. 607.

1) Verbrennung mittelst Palladiumdraht.[1])

Für diese Methode benützt man nach den Erfahrungen, welche im gasanalytischen Laboratorium der technischen Hochschule München gemacht wurden, zweckmäßig 2 Bunte-Büretten, deren oberer Hahn die in Fig. 76 dargestellte Form besitzt. Die eine derselben A (Fig. 81) enthält das Gemisch von Gasrest und Luft; ihr Rohransatz a_1 sowie die zu diesem führende Bohrung des Hahnes b_1 sind bei Beginn des Versuchs mit Luft gefüllt. Bei der zweiten Bürette B befindet sich dagegen nicht nur in der Meßröhre, sondern auch in dem Ansatz a_2 und in der entsprechenden Bohrung Wasser. Zwischen a_1 und a_2 wird luftdicht eingeschaltet ein ca. 105 mm langes und 4 mm weites, schwer schmelzbares Glasröhrchen C, welches in der Mitte verengert ist und hier einen mehrfach zusammengewickelten und beiderseits durch lockere Asbestpfropfen festgehaltenen Palladiumdraht von etwa

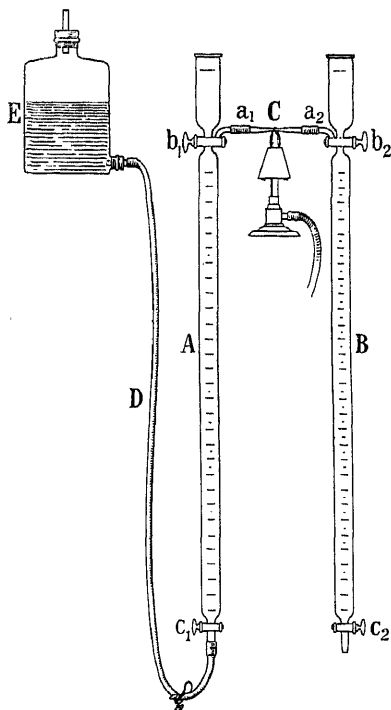



Fig. 81.

1) Coquillon, C. r. **84.** 458. — Bunte, B. **11.** 1123. — Leybold, J. f. Gasbel, **33.** 239.

100 mm Länge und $^1/_2$ mm Durchmesser einschließt. Hierauf erzeugt man in A durch Ausfließenlassen von 1 ccm Wasser ein schwaches Vacuum, erwärmt die Mitte von C durch eine kleine Gasflamme und öffnet gleichzeitig den Hahn b_1, damit zunächst durch die Ausdehnung der Luft in C der Wasserfaden, welcher noch im engen Halse der Bürette A steckt, in das Meßrohr zurückgetrieben wird. Inzwischen befestigt man am unteren Ende von A den völlig mit Wasser gefüllten und mit Quetschhahn versehenen Schlauch D, stellt unter B ein Becherglas, öffnet zuerst b_2, dann c_2 und c_1 und treibt durch vorsichtige Regulierung des Quetschhahnes das Gasgemisch l a n g s a m über den heißen Palladiumdraht, welcher dabei n i c h t erglühen soll,[1] falls Methan zugegen ist. Sobald das Wasser in A den oberen Hahn erreicht hat, wird dieser sowie c_2 und c_1 abgeschlossen. Nun verbindet man die Flasche E mit der Bürette B und treibt in umgekehrter Weise das Gas zurück nach A, wobei aber die Erhitzung des Palladiumdrahtes noch fortgesetzt wird. Man entfernt den Brenner, sobald das Wasser in die Nähe von b_2 kommt, schließt b_2, c_1 und c_2, sobald das Wasser das Ende von a_2 erreicht hat, wartet dann bis zum Erkalten von C, worauf man auch b_1 schließt, das warm gewordene Wasser im Trichter durch neues ersetzt und nach Herstellung des richtigen Druckes die Kontraktion abliest. Das hieraus berechnete Volumen des Wasserstoffs ist natürlich auf den ursprünglichen Gesamt-Gasrest umzurechnen, falls von diesem nur ein Teil zur Wasserstoffbestimmung verwendet wurde.

An Stelle der zweiten Bürette kann man auch eine mit Wasser gefüllte Hempel-Pipette benützen, muß aber dann in deren Schlauchansatz oberhalb des Quetschhahnes ein rechtwinklig gebogenes, einerseits kapillares, andererseits etwas weiteres Röhrchen ein-

[1]) S. Richardt, J. Gasbel. **47.** 566.

setzen, um eine völlig dichte Verbindung mit der Palladiumröhre zu erzielen.

Falls man die Temperatur des Drahtes nicht zu hoch gehalten hat, wird gleichzeitig vorhandenes Methan unter den beschriebenen Bedingungen nicht verbrannt. Die Richtigkeit des erhaltenen Resultates kann man durch eine nachträgliche Bestimmung des noch vorhandenen Sauerstoffrestes (R) kontrollieren. Bezeichnet man mit O das in der angewendeten Luft enthaltene Sauerstoffvolumen (20,74 Proz. der Luft) und mit k die Kontraktion, so soll $R = (O - \frac{1}{3} k)$ sein.

2) Verbrennung mittelst Palladiumasbest.[1])

Durch Anwendung des Palladiums in möglichst fein verteiltem Zustande (als Palladiumasbest) gelingt es, die Verbrennung mit einer bedeutend geringeren Menge von Metall durchzuführen, so daß man der (bei der vorigen Methode relativ großen) Verbrennungsröhre die Form einer Kapillare geben kann.

Man löst zu diesem Zwecke 1 g Palladium in Königswasser, verdampft zur Trockene, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser, setzt einige Kubikzentimeter einer kaltgesättigten Lösung von ameisensaurem Natrium und hierauf kohlensaures Natrium bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. In diese Mischung bringt man 1 g weichen langfasrigen Asbest, welcher die Lösung rasch aufsaugt und beim Eintrocknen in gelinder Wärme mit sehr fein verteiltem metallischem Palladium imprägniert wird. Nachdem der Asbest schließlich durch anhaltendes Erhitzen auf dem Wasserbade und im Trockenschrank vollkommen ausgetrocknet wurde, wäscht man ihn mit warmem Wasser aus (bis zur völligen Entfernung der Natriumsalze) und trocknet wieder.

---

1) Winkler, Lehrbuch d. techn. Gasanalyse.

Von diesem Präparate legt man einige lose Fasern auf glattes Filtrierpapier, befeuchtet sie mit wenig Wasser, dreht sie zu e i n e m Faden zusammen, schiebt diesen mittelst Pinzette in ein starkwandiges Kapillarrohr von solchen Dimensionen, wie sie beim Arbeiten mit der Hempel-Bürette zur Anwendung gelangen, und befördert durch Aufklopfen unter Zuhilfenahme eines Tropfens Wasser den Asbestfaden bis in die Mitte der Kapillare. Diese wird alsdann im Luftbade getrocknet, zweimal rechtwinklig gebogen und an den Enden von scharfen Kanten befreit.

Das G a s g e m i s c h befindet sich hier in der Hempel-Bürette A (Fig. 82), welche durch die Kapillare mit einer Wasser enthaltenden Pipette B verbunden wird. Man bringt unter die Kapillare ein kleines Gas- oder Spiritusflämmchen, öffnet den Quetschhahn b und sobald die Kapillare genügend warm (n i c h t glühend) geworden, auch a, während die Niveau-Röhre allmählich gehoben wird, um das Gas in l a n g s a m e m Strome über den Palladiumasbest hinzuführen, so daß letzterer nur an der Eintrittsstelle des Gasgemisches in schwaches Glühen kommt. Hat das Wasser in A die Kapillare bei a erreicht, so führt man das Gas langsam wieder nach A zurück, schließt b, dann a, läßt vollständig erkalten und liest die Kontraktion ab.

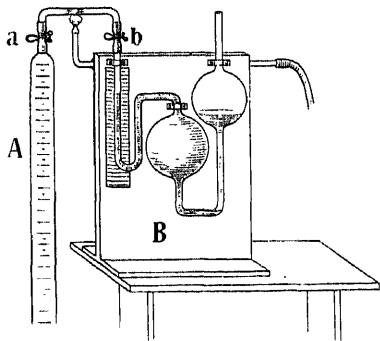



Fig. 82.

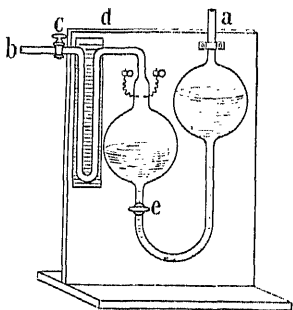
Die Gegenwart von Methan ist auch hier ohne Einfluß auf das Resultat;[1]) betreffs der Berechnung und Kontrolle s. die vorige Methode.

1) S. hiezu Brunck, Z. ang **16.** 695.

3) V e r b r e n n u n g d u r c h V e r p u f f u n g.[1])

Die Verbrennung wird hier durch den elektrischen Funken bewerkstelligt, nachdem das nach S. 609 bereitete Gemisch von Gas und Luft in eine mit Wasser (oder auch Quecksilber) gefüllte sog. E x p l o s i o n s - p i p e t t e übergeführt wurde, welche mit zwei eingeschmolzenen Platinenden versehen ist und durch diese mit einem kleinen Ruhmkorffschen Induktionsapparate oder einer Stromquelle (zweckmäßig einer Tauchbatterie von Chromsäureelementen) verbunden wird.

Fig. 83.

Nach unseren Erfahrungen hat sich die in Fig. 83 dargestellte Form der Pipette (mit z w e i Glashähnen) sehr gut bewährt. Die Kapillarröhre derselben ist vor dem Gebrauche durch Einblasen bei a bis zum äußersten Ende bei b mit Flüssigkeit zu füllen und sodann der Hahn c abzuschließen. Das Gasgemisch kann sich ursprünglich in einer Bunte- oder Hempel-Bürette befinden. Im ersteren Falle ist durch Umstürzen der Bürette (Konstruktion Fig. 76) und kurzes Öffnen des doppelt durchbohrten Hahnes dessen Bohrung und der Rohransatz mit Wasser zu füllen, ehe man die Bürette durch einen Schlauch mit der Pipette verbindet. Beim Arbeiten mit einer Hempel-Bürette wird an der Kapillare der Pipette ein rechtwinklig gebogenes Kapillarröhrchen befestigt und in diesem von der Pipette aus die Luft durch Wasser verdrängt. Ist dann die Verbindung zwischen beiden Apparaten hergestellt, so treibt man das Gasgemisch in bekannter Weise in die Pipette über,

1) S. hiezu Dennis u. Hopkins, Z. anorg. 19. 179. — Neue Explosionspipette: Pfeiffer, Ztg. 28. 686.

wobei man aber hier das Wasser aus der Bürette bis zur Biegung d der Pipette vordringen läßt. Hierauf sperrt man die Hähne c und e ab, schließt für einen Moment den Strom, öffnet sofort wieder e und saugt dann das Gas zurück in die Bürette; der obere Hahn an der Bürette wird hiebei erst dann geschlossen, wenn derselbe vom Wasser berührt wird. Nach genügender Abkühlung und Richtigstellung des Druckes ist die Kontraktion abzulesen.

Etwa vorhandenes M e t h a n verbrennt bei dieser Methode natürlich ebenfalls; über die Art der Bestimmung und Berechnung von Wasserstoff und Methan in solchem Falle s. S. 616; Kontrolle nach S. 612.

III. Bestimmung des Methans.[1])

Zur Bestimmung des Methans verbrennt man dasselbe bei Gegenwart von überschüssiger Luft durch Verpuffung[2]) und ermittelt e n t w e d e r die K o n t r a k t i o n o d e r das Volumen der gebildeten K o h l e n s ä u r e.

Während nach S. 40 zur Verbrennung von 1 Vol. Wasserstoff theoretisch nur $^1/_2$ Vol. Sauerstoff bezw. $^5/_2$ Vol. Luft erforderlich sind, bedarf 1 Vol. Methan das d o p p e l t e Vol. Sauerstoff, also das 10 fache Vol. Luft zur vollständigen Verbrennung. Hiernach ist vor allem unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Fassungsvermögens der anzuwendenden Meßröhre das Volumen des für diese Verbrennung bestimmten „Gasrestes“ zu bemessen.

Bei A b w e s e n h e i t von W a s s e r s t o f f ist das Volumen des Methans (nach S. 40) gleich der Hälfte der Verpuffungskontraktion oder gleich dem Volumen der gebildeten Kohlensäure (nach der Verpuffung durch

1) S. auch Drehschmidt, B. **21.** 3245.

2) Betr. Anwendung von glühendem Kupferoxyd s. Winkler, Lehrb. der techn. Gasanalyse. — S. auch Jaeger, J. Gasbel. **41.** 764, ferner Brunck, Chem. Untersuchung der Grubenwetter. 2. Aufl. Freiberg 1908.

Absorption bestimmbar), oder endlich gleich $^1/_3$ der Gesamtkontraktion, welche durch Verpuffung und Wegnahme der entstandenen Kohlensäure erzeugt wird; letztere Bestimmungsart ist die genauere, weil sie den Fehler beseitigt, welchen die teilweise Absorption der Kohlensäure durch die Sperrflüssigkeit veranlaßt.[1])

Gasgemische, welche sehr wenig Methan enthalten, werden durch den Funken nicht entzündet. In solchem Falle mischt man dem Gase elektrolytisch entwickeltes Knallgas bei, welches nicht gemessen zu werden braucht, weil es bei der Verpuffung vollständig wieder verschwindet, oder man fügt etwas Wasserstoff hinzu, der aber dann gemessen wird.

Bei (ursprünglicher oder durch absichtlichen Zusatz herbeigeführter) Anwesenheit von Wasserstoff hat man entweder dessen Volumen durch besonderen Versuch zu bestimmen oder jenes der aus dem Methan gebildeten Kohlensäure zu ermitteln. Im ersteren Falle findet man das Volumen des Methans, indem man die dem Wasserstoff entsprechende Kontraktion von der Verpuffungskontraktion subtrahiert und die Differenz halbiert. Im zweiten Falle ist das Volumen des Methans durch jenes der Kohlensäure gegeben, die zugehörige Kontraktion ist doppelt so groß; subtrahiert man diese Größe von der Verpuffungskontraktion und multipliziert die Differenz mit $^2/_3$, so erhält man das Volumen des Wasserstoffs. Die erstere Methode ist die bessere.

Zur Ausführung benützt man das S. 614 Fig. 83 für die analoge Verbrennung des Wasserstoffs beschriebene Verfahren oder die Methode von Winkler:[2])

In der tubulierten Gaspipette (Fig. 84) ist zwischen zwei Messingelektroden eine Spirale aus 0,35 mm starkem Platindraht (6 Windungen von 1,3 mm Durchmesser) befestigt; die Pipette ist mit Wasser gefüllt. Der in

---

1) Betr. genauerer Berechnung vergl. Wohl, B. 37. 429.
2) Z. 28. 288.

einer Hempel-Bürette befindliche Gasrest wird nach S. 609 mit einem genügenden Überschusse von Luft vermischt, die Bürette mit der Verpuffungspipette verbunden und der Strom (von 2 kleinen Grove-Elementen) an den Elektroden geschlossen. Nun hebt man die Niveauröhre mit der linken Hand, öffnet den einen Quetschhahn ganz, den anderen aber nur soweit, daß das Gas langsam in die Pipette übertreten kann. Sobald hiedurch das Wasser bis unter die Spirale verdrängt ist, kommt letztere in lebhaftes Glühen. Man wartet dann einen Augenblick, damit die Verbrennung ruhig und gefahrlos verläuft, und läßt nur ganz allmählich den Rest des Gasgemisches nachfolgen. Schließlich unterbricht man den Strom, läßt die ziemlich warm gewordene Pipette abkühlen und führt hierauf das Gas in die Bürette zurück. Zur Absorption der Kohlensäure kann dann eine Kalipipette benützt werden.

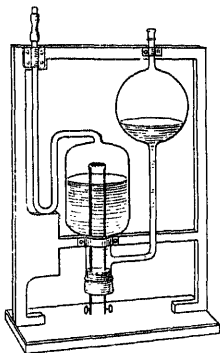



Fig. 84.

IV. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff wird nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile des ursprünglichen Gasgemisches als Rest entweder direkt gemessen (wie bei der einfachen Rauchgasanalyse) oder durch Rechnung gefunden (wie bei der Leuchtgasanalyse): Der Gehalt an Stickstoff ist gleich der Differenz zwischen 100 und der Summe der Prozentzahlen, welche für die direkt bestimmbaren Bestandteile gefunden wurden.

Anhang.

Quantitative Bestimmung des Wassergehaltes fester Stoffe.

Die Bestimmung des Wassers in festen Stoffen wird vorgenommen durch Verflüchtigung desselben aus einer abgewogenen Probe der Substanz.

Die Bedingungen, unter welchen die Abgabe des Wassers erfolgt, sind abhängig einerseits von der Form, in welcher das Wasser in der Substanz enthalten ist, hygroskopisches Wasser, Krystallwasser, Hydratwasser, andererseits von der Natur der zu untersuchenden festen Substanz; sie müssen deshalb in jedem speziellen Falle besonders ermittelt werden.

Indirekte Bestimmung. Erleidet die Substanz bei der Verflüchtigung des Wassers keine anderweitige Veränderung, so ergibt der Gewichtsverlust den Wassergehalt.

Man benützt dann einfach eine der S. 12—13 angegebenen Trockenmethoden und wägt die Substanz vor und nach dem Trocknen.

Wasserhaltige borsaure Salze, Fluoride, Kieselfluormetalle (und leicht zersetzliche Sulfate) müssen, wenn ihr Wassergehalt durch Glühen zu bestimmen ist, mit Bleioxyd vermischt werden, um ein gleichzeitiges Entweichen von Säure oder Fluorsilicium zu verhindern: Man mischt die abgewogene Substanz in einer Kugelröhre mit der 4—6-fachen Menge von frischerhitztem Bleioxyd, bedeckt das Gemisch noch mit einer Schicht des Oxyds, wägt die Röhre samt Inhalt und erhitzt nun allmählich, bis das Bleioxyd schmilzt, während gleichzeitig wasser- und kohlensäurefreie Luft durch die Röhre gesaugt wird. Dann läßt man erkalten und wägt wieder. Der Gewichtsverlust ergibt die Menge des Wassers. [1])

Direkte Bestimmung. Die Substanz wird in einem Schiffchen im trockenen Luftstrome erhitzt, das ausgetriebene Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen und die Gewichtszunahme des letzteren bestimmt. [2])

---

1) S. auch Stolba, J. pr. **101.** 157.

2) Obige „Bleioxydmethode" läßt sich demgemäß ebenfalls leicht in eine solche „direkte" Bestimmung umformen.

Man bringt das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz in eine kurze (etwa 20 cm lange Röhre) (C) aus schwer schmelzbarem Glase (Fig. 85) und verbindet diese luftdicht mit einem gewogenen Chlorcalciumrohre D (s. auch S. 552). Dann saugt man mittelst eines Aspirators durch den Apparat Luft, welche vor ihrem Eintritte in C die mit konz. Schwefelsäure beschickte Woulfsche Flasche A und das Chlorcalciumrohr B[1]) durchstreicht. Zwischen D und den Aspirator wird ein weiteres Chlorcalciumrohr E eingeschaltet, um zu verhüten, daß aus dem Aspirator Wasserdämpfe nach D übertreten. Hierauf erhitzt man die Röhre C von a

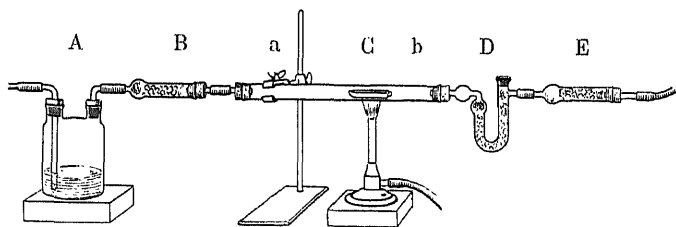



Fig. 85.

nach b vorschreitend und trägt dafür Sorge, daß sich bei b kein Wasser verdichtet. Schließlich läßt man im Luftstrome erkalten und wägt das Chlorcalciumrohr D zurück.

Bestimmt man nach dieser Methode den Wassergehalt kohlensaurer Salze von schweren Metallen, so kann die Kohlensäurebestimmung mit der Wasserbestimmung verbunden werden, wenn man zwischen D und E einen gewogenen Kaliapparat mit einem Kaliröhrchen (s. Elementaranalyse S. 553) einschaltet.[2])

---

1) S. hierüber R. Fresenius, Z. **4.** 177.

2) Direkte Wasserbestimmung in Silikaten: Jannasch, B. **22.** 221, Z. anorg. **11.** 37, in hygroskopischen Substanzen, Z. anorg. **6.** 174.

Kolorimetrie.[1])

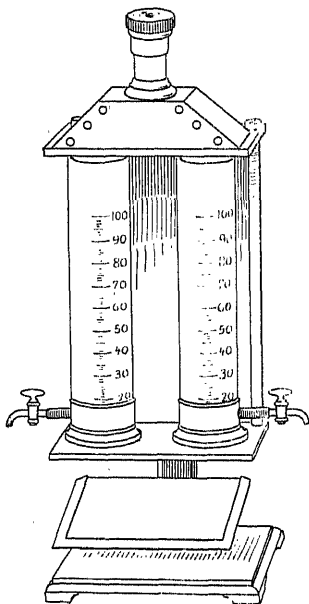
Bei gefärbten Lösungen kann deren Gehalt an färbender Substanz ermittelt werden durch Vergleich derselben mit ebenso gefärbten Lösungen von bekanntem Gehalte. Wenn man die Beobachtung ohne Benützung eines besonderen Apparates an beiderseits gleichhohen Flüssigkeitsschichten ausführt, so ist hierzu eine größere Anzahl von Vergleichslösungen nötig, wie es z. B. S. **343** für die kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst Jodzinkstärke vorgeschrieben wurde. Dies wird vermieden und die „kolorimetrische" Bestimmung wird zugleich genauer, wenn man folgende Regel benützt:

Bei zwei Lösungen, welche durch die nämliche Substanz gleich stark gefärbt erscheinen, sind die Konzentrationen (c und c_1) umgekehrt proportional den Längen (h und h_1) der Flüssigkeitsschichten, welche zur Beobachtung benützt werden:

$$c : c_1 = h_1 : h.$$

Fig. 86.

Auf diesem Prinzip beruht das „K o l o r i m e t e r" v o n W o l f f[2]) (Fig. 86): Dasselbe enthält zwei mit seit-

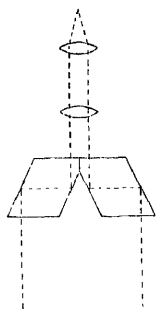
---

1) Spezialwerk: G. u. H. Grüss, Kolorimetrie und quantitative Spectralanalyse. Hamburg 1891.

2) Pharmaceut. Ztg. **24.** 587. (Zts. **19.** 337.) — S. auch Duboscq, Z. **9.** 473.

lichen Abflußhähnen versehene Glaszylinder. In den einen derselben bringt man die Flüssigkeit, deren Gehalt bestimmt werden soll, in den anderen eine Lösung der nämlichen Substanz von bekanntem Gehalte und beobachtet die beiderseitige Färbung durch ein oben befindliches reflektierendes Prismenpaar und ein gemeinschaftliches Okular. Dann läßt man die dunkler erscheinende Flüssigkeit ablaufen, bis in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes Farbengleichheit oder richtiger gleicher Helligkeitsgrad erreicht ist, und mißt die beiden Höhen h und h_1. Ein am Fuße des Apparates angebrachter Spiegel ermöglicht eine entsprechende Beleuchtung der Lösungen; die Wirkung der aufgesetzten Prismen wird aus Fig. 87 leicht verständlich.

Fig. 87.

Der gleiche Grundgedanke wird in anderer Form zur Anwendung gebracht beim Kolorimeter von Gallenkamp.[1]) Hier hat von den beiden zur Aufnahme der Lösungen bestimmten Gefäßen das eine die Form eines rechtwinkligen Prismas, das andere dagegen verschmälert sich keilförmig nach unten. In das erstere füllt man die zu untersuchende Flüssigkeit, in das zweite die Vergleichslösung von bekanntem Gehalte. Die reflektierenden Prismen mit dem Okular sind hier vor den beiden Glasgefäßen angebracht und in vertikaler Richtung verschiebbar, so daß auch bei diesem Instrumente die Beobachtung gleich starker Helligkeit bei verschiedener Schichtstärke möglich wird.

Eine am Apparate befestigte, in 100 T. geteilte Skala gestattet überdies die unmittelbare Ablesung des prozentualen Verhältnisses zwischen dem Gehalte an färbender Substanz in beiden Lösungen.[2])

1) Ztg. 15. R. 324.

2) Die Farbe des durch eine Lösung hindurchgegangenen Lichtes ändert sich übrigens etwas mit der Dicke der Schicht, sodaß

Beim Polarisationskolorimeter von G. und H. Krüß[2]) werden die beiden zu vergleichenden Lösungen in gleicher Schichtenhöhe angewendet. Die durch verschiedene Konzentration bedingte Ungleichheit in der Helligkeit wird hier durch eine Polarisationsvorrichtung ausgeglichen.

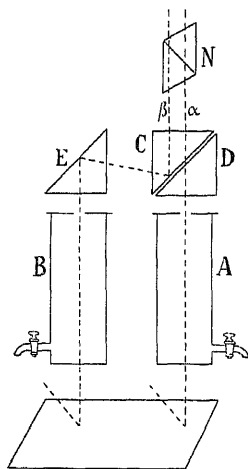



Fig. 88.

Fig. 88 veranschaulicht die Einrichtung des Apparates und den Gang der Lichtstrahlen: Das aus B austretende Strahlenbündel trifft das Kalkspatprisma E, dessen optische Axe senkrecht zur Ebene des Papiers steht; E reflektiert die ordentlichen Strahlen total nach C D, während die außerordentlichen durch E hindurchgehen. C D ist ein Glansches „Luftprisma": Die optischen Axen von C und D stehen ebenfalls senkrecht zur Ebene des Papieres, zwischen C und D befindet sich aber eine Luftschicht; von dem aus A kommenden Lichte durchdringen die außerordentlichen Strahlen a die Luftschicht sowie C, die zugehörigen ordentlichen Strahlen werden dagegen von der Luftschicht nach rechts abgelenkt, also eliminiert. Die aus E kommenden ordentlichen Strahlen erhalten an der gleichen Luftschicht die Richtung β, so daß in das Nikolsche Prisma N einerseits ordentliche β- , andererseits außerordentliche α-Strahlen gelangen, welche senk-

---

bei Anwendung verschieden hoher Flüssigkeitssäulen Licht-Intensitäten von verschiedener Farbe mit einander verglichen werden. Besser ist deshalb die Anwendung von spektral zerlegtem Licht (Spektralkolorimeter von Martens, Arch. f. wissensch. Photographie I. 299. (1900)).

2) „Kolorimetrie" S. 16.

recht gegen einander polarisiert sind und je eine Hälfte des Gesichtsfeldes erfüllen; durch passende Drehung des Nikols (ablesbar an einer Kreisteilung) kann erreicht werden, daß jene beiden Hälften gleich hell erscheinen. Werden dann die zu vergleichenden Lösungen bis zur gleichen Höhe in A und B eingefüllt, so wird man das Nikol um den Winkel φ drehen müssen, um die eingetretene Verschiedenheit der Lichtstärke wieder aufzuheben; dann ist die gesuchte Konzentration $c = c'.k.\tan^2 \varphi$, wobei c' den bekannten Gehalt der Vergleichslösung und k die Absorptionskonstante des Instrumentes bedeutet. k findet man in folgender Weise: Man füllt die g l e i c h e Lösung in beide Zylinder und stellt das Nikolsche Prisma auf 45°; gleiche Helligkeit wird in diesem Falle nur dadurch zu erreichen sein, daß man aus e i n e m Zylinder die Flüssigkeit teilweise ablaufen läßt, — also durch verschiedene Flüssigkeitshöhen (h und h_1); dann ist $k = \frac{h}{h_1}$. (Andere Methoden hiefür s. bei G. und H. Krüß, l. c.)[1])

Alle zu kolorimetrischem Vergleiche bestimmten Lösungen müssen vollkommen klar sein, sie sollen ferner genau gleiche Temperatur besitzen und dürfen selbstverständlich nicht Gemenge von mehreren färbenden Substanzen enthalten.

Spektralanalyse.

Qualitative Spektralanalyse. a) E m i s s i o n s - s p e k t r a. Läßt man das von weißglühenden f e s t e n Körpern ausgestrahlte Licht durch einen Spalt und dann durch ein farbloses Prisma hindurchgehen, so erblickt man bei Beobachtung des Spaltes durch ein Fernrohr eine Reihe von sich berührenden Spaltbildern, deren Gesamtheit ein k o n t i n u i e r l i c h e s Farbenspek-

1) Bei neueren Instrumenten erzielt man eine größere Genauigkeit der Beobachtung durch Benützung eines Lummer-Brodhun schen Würfels an Stelle des Nikols.

trum gibt. Die Spektra glühender Gase oder Dämpfe (im Zustande großer Verdünnung) zeigen dagegen auf dunklem Grunde einzelne helle Spaltbilder (Linien) von bestimmter Farbe und bestimmter Lage, so daß man aus dem Auftreten dieser Streifen auf die Gegenwart bestimmter Substanzen schließen kann (Bunsen und Kirchhoff).[1])

b) Absorptionsspektra. Die Spektralanalyse dient jedoch nicht bloß zum Nachweis von Stoffen im dampfförmigen, glühenden Zustande, sie kann vielmehr auch zur Untersuchung von Lösungen benützt werden, da die gefärbten Lösungen gewisser Stoffe ganz bestimmte Lichtstrahlen verschlucken (absorbieren), so daß das Verschwinden dieser Strahlen (das Auftreten von „Absorptionsstreifen") als ein sicherer Beweis für das Vorhandensein jener Körper gelten kann.

Die Spektralanalyse eignet sich namentlich dann zum Nachweise von Substanzen, wenn diese nur in äußerst geringer Menge vorhanden sind. Sie ist häufig aber auch das einzige Hilfsmittel, das wir besitzen, um verschiedene Elemente nebeneinander nachzuweisen.

Quantitative Spektralanalyse. Da bei der Entstehung der Absorptionsspektra die Menge des absorbierten Lichtes proportional ist der Menge der absorbierenden Substanz, so ermöglicht die Messung der durchgelassenen Lichtmengen auch eine annähernde quantitative Bestimmung gelöster, gefärbter Substanzen. (S. hierüber besonders die Werke von Vierordt, ferner G. u. H. Krüß.)

Spektralapparate. Zur Beobachtung der Spektra bedient man sich der Spektralapparate (Spektroskope):

1) P. Ann. **110.** 161.

2) Die im Sonnenspektrum zu beobachtenden dunklen Linien (Fraunhoferschen Linien), deren man sich als Orientierungsmittel bei spektralanalytischen Beobachtungen bedient, verdanken ihren Ursprung der elektiven Absorption in der aus glühenden Gasen und Metalldämpfen bestehenden Atmosphäre der Sonne.

S p e k t r a l a p p a r a t von Bunsen und Kirchhoff (Fig. 89). Derselbe wird hauptsächlich zur Untersuchung der E m i s s i o n s s p e k t r a benützt:

Die zu untersuchende Substanz wird am Öhr eines Platindrahtes in die Flamme eines Bunsenschen Brenners (F) gebracht.[1]) Das hiedurch erzeugte farbige Licht dringt durch einen feinen vertikalen Spalt in die Röhre

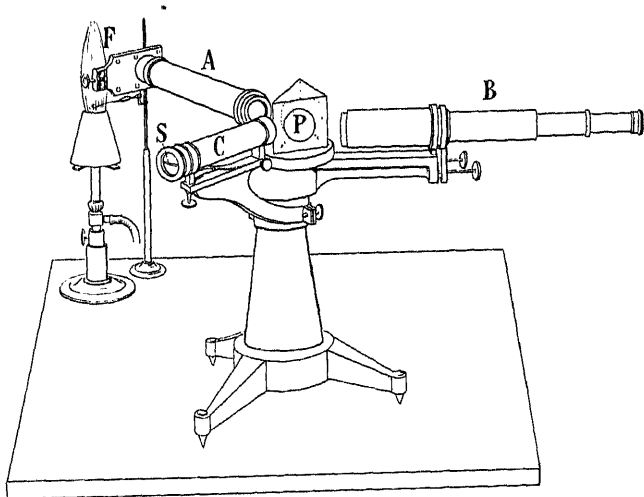



Fig. 89.

A ein und wird hier durch eine Sammellinse in ein Bündel paralleler Strahlen verwandelt. Beim Durchgange dieser Strahlen durch das Prisma P entstehen so viel Strahlenbündel als in dem einfallenden Lichte Farben enthalten sind, so daß man durch das Fernrohr B ein Spektrum beobachtet. Die Röhre C enthält

1) S. auch Beckmann, Spektrallampen und Flammenfärbung, Z. ang. **20.** 561, B. **36.** 1984. — Riesenfeld und Wohlers, Neuer Spektralbrenner, Ztg. **30.** 704.

bei S eine durchsichtige Skala, welche sich im Brennpunkte einer am anderen Ende von C angebrachten Linse befindet. Beleuchtet man diese Skala durch eine Gasflamme, so wird bei richtiger Stellung der Röhre C ein Bild der Skala an der dem Fernrohr zugewandten Prismenfläche in das Fernrohr B gerade über das zu beobachtende Spektrum reflektiert, wodurch man imstande ist, die Lage der einzelnen farbigen Linien genau zu bestimmen. Häufig benützt man zum Vergleiche statt der Skala die im Spektrum des Tageslichtes auftretenden Frauenhoferschen Linien. Beleuchtet man nämlich mit dem f a r b i g e n Lichte nur die Hälfte des an der Röhre A befindlichen Spaltes, während man in die andere Hälfte mittelst eines total reflektierenden Prismas Tageslicht eindringen läßt, so beobachtet man in B zwei übereinander liegende Spektra, von welchen das eine, durch das weiße Licht erzeugte Frauenhofers Linien enthält, das andere dagegen ein Linienspektrum ist.

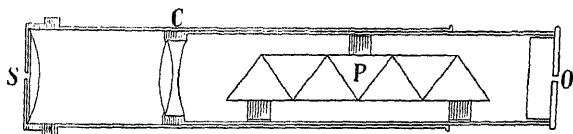



Fig. 90.

Durch Emissionsspektra können namentlich die Alkalien und alkalischen Erden leicht nachgewiesen werden. Auf der beigefügten Spektraltafel ist in I das Sonnenspektrum, in II das Spektrum der Natriumverbindungen und in III das Spektrum der Strontiumverbindungen dargestellt.

T a s c h e n s p e k t r o s k o p v o n B r o w n i n g Zur Beobachtung von A b s o r p t i o n s s p e k t r e n bei qualitativen Untersuchungen eignet sich nach H. W. Vogel vorzugsweise ein Taschenspektroskop, wie es Fig. 90 veranschaulicht.

Der Spalt, durch welchen das farbige Licht eindringt, liegt bei S; C ist die Sammellinse, welche als Lupe wirkt, und P ein Prisma „à vision directe“. Das entstandene Spektrum wird durch die Öffnung O beobachtet.

Eine von H. W. Vogel[1]) angegebene Modifikation des Apparates gestattet den direkten Vergleich des beobachteten Spektrums mit einem anderen (durch weißes oder farbiges Licht erzeugten) Spektrum. An demjenigen Ende des Spektroskops, welches den Spalt S (Fig. 91) enthält, ist eine Blechkapsel B mit den Öffnungen o und q angebracht. Die zu untersuchende Lösung wird in ein Proberöhrchen gefüllt, das man direkt vor q befestigt und in geeigneter Weise mit Tages- oder Lampenlicht beleuchtet. Die von dem Untersuchungsobjekte ausgehenden Lichtstrahlen dringen dann durch q und die obere Hälfte des Spaltes in das Spektroskop ein. Vor der unteren Hälfte des Spaltes befindet sich dagegen ein rechtwinkeliges Prisma n, welches nur das von o kommende Licht in den Spalt reflektiert. Wirft man nun mit Hilfe des beweglichen Spiegels m (Fig. 92) Tageslicht durch o auf das Prisma n, so beachtet man im Spektroskop außer dem vom Untersuchungsobjekte erzeugten Spektrum noch das Spektrum des Tageslichtes mit Frauenhofers Linien. Schaltet man aber zwischen m und o als

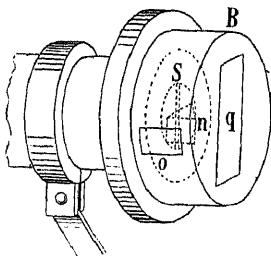
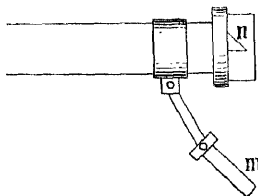



Fig. 91.

Fig. 92.

1) B. **9.** 1645. — **10.** 1428.

Vergleichsobjekt eine Lösung von bekannter Zusammensetzung ein, so erhät man an Stelle des kontinuierlichen Spektrums ebenfalls ein Absorptionsspektrum, kann also die beiden übereinander liegenden Absorptionsspektra direkt vergleichen.

Bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösungen muß man lange Flüssigkeitsschichten anwenden. Man beleuchtet deshalb den Boden des an den Seiten mit schwarzem Papier umwickelten Proberöhrchens, in welchem sich die Flüssigkeit befindet, und richtet das senkrecht gestellte Spektroskop auf die Oberfläche der Flüssigkeit.

Für die Identifizierung von Farbstoffen mittelst des Absorptionsspektrums ihrer Lösungen eignet sich besser ein von Krüß konstruierter Spektralapparat, worüber nähere Angaben in dem unten zitierten Werke von Formáneck zu finden sind.

Die beigefügte Spektraltafel zeigt in IV als Beispiel das charakteristische Absorptionsspektrum der Übermangansäure und zugleich in V und VI die Art und Weise, wie solche Beobachtungen graphisch zum Ausdruck gebracht werden.

Aus der Spezialliteratur sind hervorzuheben die folgenden Werke und Abhandlungen:

Vierordt, die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873.

Vierordt, die quantitative Spektralanalyse. Tübingen 1876.

Vogel, H. W., Praktische Sepktralanalyse irdischer Stoffe. Nördlingen 1877.

Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Berlin (Lieferungswerk).

Krüß, G. u. H., Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse. Hamburg und Leipzig 1891.

Krüß, G. u. H., Beiträge zur quantitativen Spektralanalyase, Z. norg. Ch. 1. 104. — 10. 31.

L a n d a u e r , J., Die Spektralanalyse, Braunschweig 1896.

F o r m á n e k , Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper. 2. Aufl. Berlin 1905.

F o r m á n e k , Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin 1900.

H e m p e l , Messung hoher Temperaturen mittelst Spektralapparat, Z. ang. Ch. 1901. 237.

B a l y , Septroskopie, deutsch von Wachsmuth, Berlin 1908.

Tension des Wasserdampfes

von 0° bis + 35° C. nach Regnault-Broch-Wiebe.

(Abgekürzt aus physik.-chem. Tabellen, Landolt u. Börnstein. 3. Aufl. Berlin 1905.)

°Cels.	Tension mm[1]	°Cels.	Tension mm	°Cels.	Tension mm
0,0	4,6	12,0	10,5	24,0	22,2
+ 0,5	4,7	12,5	10,8	24,5	22,9
1,0	4,9	13,0	11,2	25,0	23,5
1,5	5,1	13,5	11,6	25,5	24,3
2,0	5,3	14,0	11,9	26,0	25,0
2,5	5,5	14,5	12,3	26,5	25,7
3,0	5,7	15,0	12,7	27,0	26,5
3,5	5,9	15,5	13,1	27,5	27,3
4,0	6,1	16,0	13,6	28,0	28,1
4,5	6,3	16,5	14,0	28,5	28,9
5,0	6,5	17,0	14,5	29,0	29,8
5,5	6,8	17,5	14,9	29,5	30,7
6,0	7,0	18,0	15,4	30,0	31,6
6,5	7,2	18,5	15,9	30,5	32,5
7,0	7,5	19,0	16,4	31,0	33,4
7,5	7,8	19,5	16,9	31,5	34,4
8,0	8,0	20,0	17,4	32,0	35,4
8,5	8,3	20,5	17,9	32,5	36,4
9,0	8,6	21,0	18,5	33,0	37,4
9,5	8,9	21,5	19,1	33,5	38,5
10,0	9,2	22,0	19,7	34,0	39,6
10,5	9,5	22,5	20,3	34,0	40,7
11,0	9,8	23,0	20,9	35,0	41,9
11,5	10,1	23,5	21,5		

[1]) Quecksilbersäule.

Litergewichte der Gase bei 0° und 760 mm und Dichten derselben.[1])

	Formel:	Mol.-Gew. (M) = Dichte, bezogen auf O_2 (= 32)[2])	Gewicht von 1 L. in Gramm = (L. G.)	Dichte, bezogen auf Luft ber. aus $\frac{L.\ G.}{1,2928}$
Acetylen	C_2H_2	26,02	1,162	0,899
Äthan	C_2H_6	30,05	1,342	1,038
Äthylen	C_2H_4	28,03	1,252	0,968
Ammoniak	NH_3	17,03	0,761	0,588
Brom	Br_2	159,92	7,143	5,525
Bromwasserstoff	BrH	80,97	3,616	2,797
Butan	C_4H_{10}	58,08	2,594	2,007
Chlor	Cl_2	70,90	3,167	2,449
Chlorwasserstoff	ClH	36,46	1,628	1,259
Cyan	C_2N_2	52,02	2,323	1,797
Fluorwasserstoff	FH	20,01	0,894	0,691
Jodwasserstoff	JH	127,98	5,716	4,421
Kohlenoxyd	CO	28,00	1,251	0,967
Kohlendioxyd	CO_2	44,00	1,965	1,520
Methan	CH_4	16,03	0,716	0,554
Sauerstoff	O_2	32,00	1,429	1,106
Schwefeldioxyd	SO_2	64,06	2,861	2,213
Schwefelwasserstoff	SH_2	34,08	1,523	1,177
Stickoxyd	NO	30,01	1,340	1,037
Stickoxydul	N_2O	44,02	1,966	1,520
Stickstoff	N_2	28,02	1,251	0,968
Wasserstoff	H_2	2,016	0,090	0,0696
Atmosph. Luft	—	—	1,2928	1

[1]) Nach Landolt-Börnstein 3. Aufl. — Die Werte für NH_3, C_2N_2, JH, NO, N_2O und N_2 wurden nach der „Atomgewichtstafel 1908" umgerechnet.

[2]) S. Anm. S. 581.

Übersicht für den qualitativen Nachweis der Kationen und Anionen.[1]

Bei festen Substanzen beachte man in erster Linie deren Aussehen (Farbe? salzartige Substanz? Mineral? schlackenartige Masse? Legierung?). Mineralien und schlackenartige Stoffe sind in möglichst fein gepulvertem Zustande zu verwenden, Legierungen nach entsprechender Zerkleinerung.

Vorprüfung: Flammenfärbung, Verhalten in der Phosphorsalz- oder Boraxperle (S. 104 und 399), auf Kohle vor dem Lötrohr (Beschlag [S. 118 Anm.]),? Metallkorn?, Hepar [S. 352]?, beim Erhitzen im Glühröhrchen (Geruch?, NO_2?, Sublimat?, Schwärzung?), ferner beim Übergießen (oder Erhitzen) mit Lauge (Ammoniak?).

A. Nachweis der Kationen. Auflösung. Bei salzartigen Substanzen ermittelt man zuerst durch kleine Vorversuche das passendste Lösungsmittel — der Reihe nach: Wasser, verdünnte Salzsäure, verdünnte Salpetersäure, Königswasser, konzentrierte Säuren. Für Silikate nimmt man hiezu direkt konzentrierte Salzsäure (S. 399), nötigenfalls sind sie „aufzuschließen“ (S. 403 und 405). Natürliche Schwefelmetalle behandelt man mit rauchender Salpetersäure (S. 391), Legierungen mit zweckentsprechender Salpetersäure, beide am besten im Erlenmeyer-Kolben (mit aufgesetztem Trichter zum Eingießen der Säure und Verhütung des Verspritzens). — Im allgemeinen werden ca. 0,5 g Ausgangsmaterial zur Herstellung der Hauptauflösung genügen.

Ungelöst bleibende Rückstände. Chlorverbindungen von Ag, Pb, Hg_2: Kochendes Wasser löst $PbCl_2$, Ammoniak nimmt aus dem Rückstande AgCl auf und färbt Hg_2Cl_2 dunkel. — Sulfate von Ba, (Sr), Pb (S. 65, 70, 202). — Silikate s. oben. — Schwefel S. 351. — Zinnsäure und Antimonsäure: Ammoniak + Schwefelammonium verwandeln sie in lösliche Sulfosalze. — Fluoride und komplexe Cyanverbindungen: zersetzbar durch konzentrierte Schwefelsäure.

Lösung. Ursprünglich alkalische oder neutrale Lösungen werden mit (nicht zuviel!) verdünnter Salzsäure angesäuert [dabei möglich: Niederschlag von Sulfiden (aus Sulfosalzen), Schwefel (aus Thiosulfaten etc.), AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, Kieselsäure etc.]; Lösungen mit viel Salpetersäure oder Königswasser sind zu verdampfen, bis die Hauptmenge der Salpetersäure entfernt ist. Dann Sättigung mit SH_2:

[1] Hier werden nur die häufiger vorkommenden Stoffe berücksichtigt.

Niederschlag:

Sulfide von Sn, Sb, As, Ag, Pb, Hg, Bi, Cu, Cd, mit H_2O gewaschen, dann + $Sx(NH_4)_2$ + wenig NH_3:

Lösung	Rückstand
+ verd. ClH, dann nach S. 279.	+ warme verd. NO_3H, dann nach S. 244.

Filtrat.

I. Methode: + NH_3, bis gerade schwache bleibende Trübung, dann + $S(NH_4)_2$ in mäßigem Überschusse:

Niederschlag

a) Hydrate bezw. Sulfide von Al, Cr, Zn, Mn, Fe, Ni, Co: S. S. 181 u. 159. 160.

b) Phosphate und Oxalate von alkalischen Erden: S. S. 190.

c) Fluoride: S. S. 477 u. 482.

Filtrat

+ $CO_3(NH_4)_2$, erhitzen:

Niederschlag	Filtrat
Ba, Sr, Ca S. S. 77.	Mg u. Alkalien S. S. 83 u. 62.

II. Methode: Kochen bis zur Entfernung von SH_2, Prüfung auf Fe mit Ferricyankalium, eventuell Oxydation desselben durch Erhitzen mit Salpetersäure, dann + NH_3, bis kein Niederschlag mehr:

Niederschlag

a) Al, Cr, Fe S. S. 159.

b) Phosphate } wie

c) Fluoride } bei I.

Filtrat

+ $S(NH_4)_2$:

Niederschlag

Zn, Mn, Ni, Co + stark verd. ClH:

Rückstand	Lösung
Ni, Co S. 181.	+ $C_2H_3O_2Na$ + SH_2 : Zn? nach ev. Filtration + NH_3 ($S(NH_4)_2$) : Mn?

Filtrat

wie bei I.

B. Nachweis der Säuren (Anionen). Man prüfe 1) das Verhalten der Analysensubstanz beim Übergießen (oder Erwärmen) mit verd. ClH: Aufbrausen? CO_2? SH_2? SO_2? NO_2? Cl? Br, J? flüchtige Säuren des C?; wenn Cl beobachtet wird, untersuche man eine mit Wasser angerührte Substanzprobe auf Bleich-Wirkung! (ClOMe?);

2) Verhalten einer kleinen Probe des Materials zu NO_3H + molybdänsaurem Ammoniak nach S. 306: PO_4?

3) Man kocht das zu analysierende Material (ev. fein gepulvert!) einige Minuten mit konzentrierter Sodalösung (S. 313 Anm.), filtriert heiß und kann nun kleine Teile des Filtrats (Farbe? CrO_4? $Fe(CN)_6$?) benützen zu folgenden Proben[1]:

Eine Portion des Filtrats wird genau neutralisiert mittelst Salpetersäure, dann halbiert, die eine Hälfte (α) mit $BaCl_2$ die andere (β) mit $AgNO_3$ versetzt; hiebei fallen aus

bei α

Bariumsalze von	SO_4	weiß, unlöslich in verd. ClH
	SO_3, S_2O_3, PO_4, AsO_4, C_2O_4, BO_3	weiß, löslich in verd. ClH
	CrO_4	gelb, löslich in verd. ClH

bei β

Silbersalze von	Cl, Br, J, weiß oder gelblich	unlöslich in verd. NO_3H
	CN, weiß	
	$Fe(CN)_6^{IV}$, weiß	
	$Fe(CN)_6^{III}$, braunrot	
	S^{II}, schwarz, löslich in heißer NO_3H	
	SO_3, weiß	löslich in verd. NO_3H
	BO_3, weiß	
	C_2O_4, weiß	
	PO_4, gelb	
	AsO_3, gelb	
	AsO_4, braunrot	
	CrO_4, braunrot	
	ferner organ. Anionen	

[1] Mit Rücksicht auf die große Mannigfaltigkeit der Säuren (vergl. z. B. SO_4H_2 und SH_2, ClO_3H und ClH!) muß es hier vielfach dem Ermessen des Beobachters überlassen bleiben, sich auf Grund der jeweiligen Sachlage den entsprechenden kürzesten „Analysengang“ zu kombinieren. Obiges soll nur Fingerzeige dazu bieten.

Aus den bei α und β gemachten Beobachtungen gewinnt man zumeist schon wesentliche Anhaltspunkte betr. der An- oder Abwesenheit einzelner Säuren. Zum genaueren Nachweis derselben können dann folgende Versuche dienen:

a) NO_2 u. NO_3:	b) SO_4, (SiF_6):	c) CrO_4, Cr_2O_7:	d) F, C_2O_4, $C_4H_4O_6$, (AsO_4, PO_4):
+ verd. SO_4H_2, bis neutral, dann + $FeSO_4$: S. 341; + konz. SO_4H_2 im Überschusse, + $FeSO_4$: S. 328.	+ überschüssige verd. ClH + $BaCl_2$: SO_4Ba auch nach dem Glühen unlöslich in ClH; (SiF_6Ba liefert beim Glühen F_2Ba [S. 407], letzteres löslich in ClH).	+ ClH, bis neutral, + $BaCl_2$: gelber Niederschlag, löslich in ClH, beim Erhitzen mit konz. ClH grünes $CrCl_3$ liefernd.	+ ClH, bis neutral, + $CaCl_2$: F_2Ca und C_2O_4Ca unlösl. in Essigsäure. $C_4H_4O_6Ca$ (ferner Phosphat und Arseniat) löslich in Essigsäure; vergl. aber S. 540, sowie m).

e) S_2O_3, SO_3, S^{II}, SO_4:

+ verdünnte ClH, bis neutral, + $ZnCl_2$ oder $Zn(NO_3)_2$ usw. nach S. 381.

f) Br, J:

+ ClH + Cl-Wasser + S_2C nach S. 461.

g) Cl, (Br, J), CN, NCS, $Fe(CN)_6$:

+ überschüssige verd. NO_3H + überschüssiges $AgNO_3$: (wenn Niederschlag weiß oder nur gelblich, kein $Fe(CN)_6^{III}$ und kein S^{II} vorhanden!) Niederschlag mit H_2O gewaschen, dann + verdünntes NH_3:

Rückstand	Lösung
S^{II}, $Fe(CN)_6^{IV}$, (Br, J)	(Farbe? $Fe(CN)_6^{III}$?) + überschüssige verd. NO_3H: Cl, (Spuren von Br), CN, NCS, $Fe(CN)_6^{III}$

an Ag gebunden.

h) NCS:

bei Abwesenheit von $Fe(CN)_6$: + überschüssige verd. ClH + $FeCl_3$; bei Gegenwart von $Fe(CN)_6$: + überschüssige verd. SO_4H_2 + $CuSO_4$, Filtrat vom $Fe(CN)_6$ — Niederschlage + $FeCl_3$.

i) Cl neben NC und $Fe(CN)_6$:

+ überschüssige verdünnte NO_3H + $AgNO_3$ im Überschusse; der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird zuerst für sich geglüht (Zersetzung der Cyanverbindungen), hierauf mit ca. 3 Teilen CO_3Na_2; durch Auslaugen mit Wasser erhält man ClNa (event. neben BrNa und JNa).

k) BO_3:

+ verd. ClH, bis sauer, dann Prüfung mit Curcumapapier (und Kalilauge) nach S. 410. — Bei sehr kleinen Mengen von Borsäure ist vorher die noch alkalische Lösung zu konzentrieren. — Bei Abwesenheit stark flammenfärbender Metalle in der ursprünglichen Substanz: Flammenreaktion derselben nach S. 409.

l) ClO_3:

+ NO_3H, bis neutral, dann + $AgNO_3$ im Überschusse; zum Filtrate vom Niederschlage einige Tropfen schweflige Säure nach S. 435.

m) Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure:

+ Essigsäure, bis gerade schwach sauer, zum Kochen erhitzt (zur Vertreibung von CO_2), dann + überschüssiges NH_3 und nach dem Erkalten + $CaCl_2$:

Niederschlag.	Filtrat.
Ausgewaschen, + Essigsäure: C_2O_4Ca ungelöst; Filtrat + $C_2H_3O_2K \rightarrow C_4H_4O_6HK$, oder eingedampft und Prüfung mit Resorcin — Schwefelsäure nach S. 541.	Erhitzen zum Kochen: Citronensaures Ca? (S. 545.)

476

Register.

(Abkürzungen: R. = Reaktionen; G. = Gewichtsanalyt. Best.; M. = Maßanal. Best.; Tr. = Trennungen; Bsp. = Beispiele.)

B C D E b F G H
α
β γ α δ
D F
D F